

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Robert MUGNIER

Ingénieur-Chimiste E. S. C. I. L.
Licencié ès-sciences physiques

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES CETONES ET DES ALCOOLS
SECONDAIRES γ -ETHYLENIQUES

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 30 Avril 1965 devant la Commission d'Examen :

MM. J. COLONGE Président

J. CHOPIN

G. DESCOTES

} Membres du Jury

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Robert MUGNIER

Ingénieur-Chimiste E. S. C. I. L.
Licencié ès-sciences physiques

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES CETONES ET DES ALCOOLS
SECONDAIRES γ - ETHYLENIQUES

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ



Soutenues le 30 Avril 1965 devant la Commission d'Examen :

MM. J. COLONGE Président

J. CHOPIN

G. DESCOTES

} Membres du Jury

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES.

Doyens honoraires.

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires.

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen.

M. BRACONNIER.

Assesseurs.

MM. MESNARD, BOIDIN.

Professeurs .

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie Industrielle
COURTY	Chimie-physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie Minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle

MM. PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
LUBET	Physiologie
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes mathématiques de la physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale.

Professeurs sans chaire.

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S. P. C. N.
UZAN	Physique S. P. C. N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
Mle MAITROT	Physique
GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C. S. U.
Mle GAUTHERON	Chimie Biologique.

Maîtres de Conférences.

Mme ERICSON	Physique générale
MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des Fluides
ERBEIA	Physique
DESCOTES	Chimie organique
PICARD Philippe	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale.

MM. DAVID Jean
TOUSSET
FEUVRAIS
PICARD Claude
SCHMITT
LAURENT
ROT
BETHOUX
Mle CALAIS
GUSAKOW
Mle THOMAS

Biologie animale
Chimie propédeutique
Physique Electricité
Mathématiques
Physique M. P. C.
Chimie organique
Mathématiques
Mathématiques T. M. P.
Mathématiques C. S. U.
Physique
Chimie Minérale.

Maître de Conférences adjoint.

M. PIERRON

Chimie

Conseiller Administratif

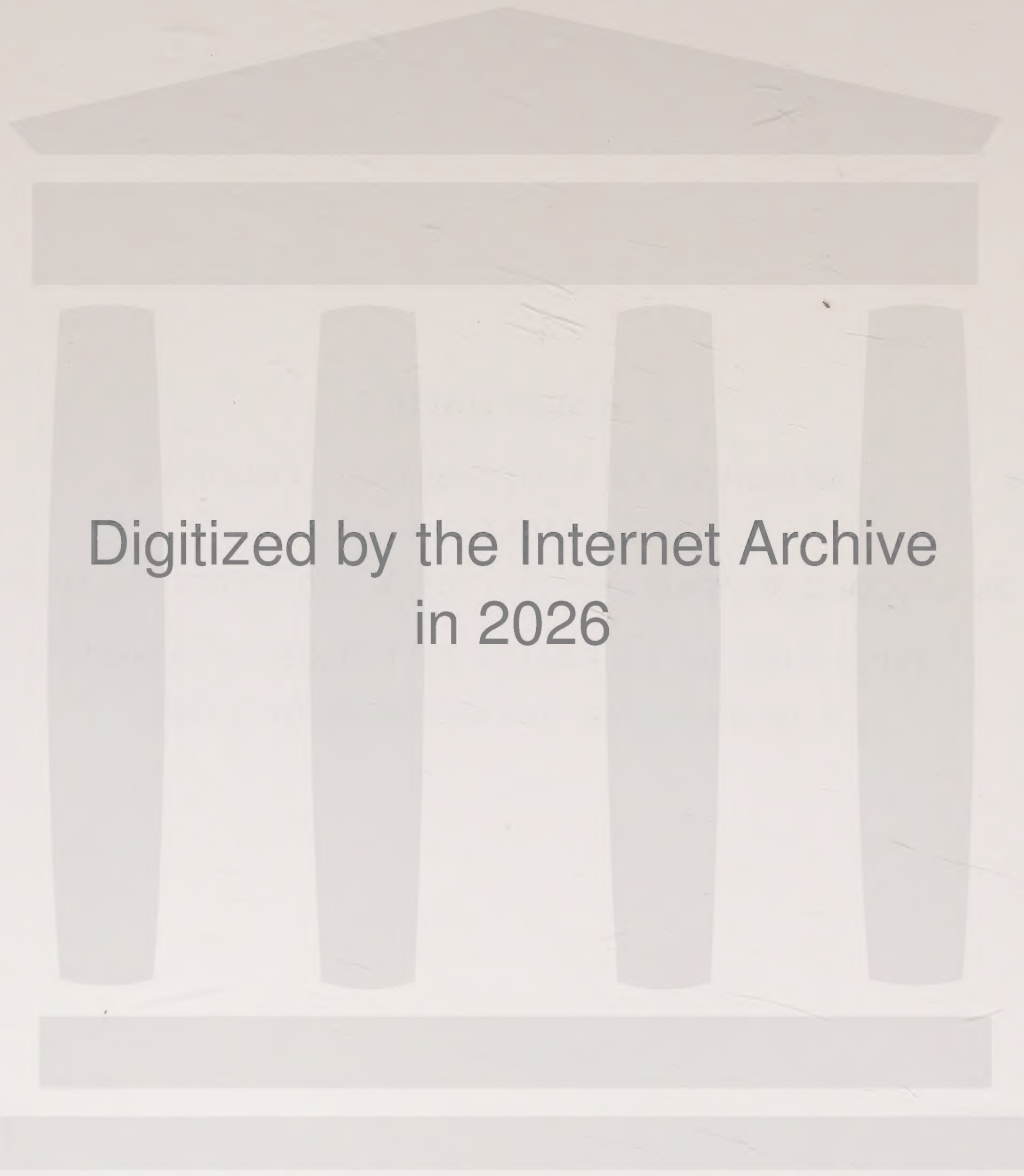
M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire.

M. ROUX.

A MON MAITRE
MONSIEUR LE PROFESSEUR J. COLONGE
DIRECTEUR
DE L'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE INDUSTRIELLE DE LYON
TITULAIRE DE LA CHAIRE DE CHIMIE ORGANIQUE
A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON.

Hommage de profonde admiration et respectueuse gratitude.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553409_0038

A MONSIEUR G. DESCOTES
MAITRE DE CONFERENCES
A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON
CHEF DE LABORATOIRE
A L'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE INDUSTRIELLE DE LYON .

En témoignage de ma bien vive reconnaissance.

A MES PARENTS.

A MA FEMME.

Le présent travail a été effectué de 1962 à 1965 au laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Lyon.

Avant de l'exposer, nous tenons à exprimer à notre Maître, Monsieur le Professeur J. COLONGE, notre profonde et respectueuse reconnaissance pour la sollicitude avec laquelle il nous a sans cesse conseillé.

Qu'il nous soit permis d'adresser nos plus vifs remerciements à Monsieur G. DESCOTES, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Lyon, pour la bienveillante attention avec laquelle il a constamment dirigé nos recherches.

Nous sommes heureux de remercier Monsieur le Professeur J. CHOPIN, pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de faire partie de notre Jury.

Cette étude a pu être entreprise et conduite à sa fin, grâce à l'appui matériel de la Société PROGIL. Nous exprimons toute notre gratitude à Messieurs DEGEORGES et FILLET, Directeurs du Centre de Recherches de Lyon.

Nous n'oublions pas ce que nous devons à Messieurs les Professeurs de l'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE INDUSTRIELLE DE LYON dont l'enseignement et les conseils nous ont été si précieux.

Nous tenons à remercier le personnel du laboratoire de Microanalyse CNRS de la Chaire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Lyon et plus particulièrement Monsieur R. SEMET pour sa collaboration amicale et dévouée.

Nous remercions également Madame Y. RANC pour son aide si précieuse au cours de la rédaction de ce travail.

Enfin, que nos camarades de laboratoire soient assurés de trouver ici, l'expression de notre sincère amitié.

INTRODUCTION .

Dans une récente étude COLONGE et BRUNIE (59) ont constaté que les alcools secondaires γ -éthyléniques s'isomérisent en cétones saturées correspondantes lorsqu'on les traite par l'acide polyphosphorique à 100°.

Nous avons poursuivi ce travail en étudiant l'isomérisation d'alcools secondaires γ -éthyléniques du type :



et étendu la réaction aux polyalcoyltétrahydropyranes correspondants. Le but de notre travail a été d'examiner l'influence des différents groupements R_1 , R_2 , R_3 , R_4 et R_5 .

Nous avons aussi étudié la cyclodéshydratation de quelques cétones γ -éthyléniques :



et constaté que les cyclohexadiènes obtenus se dismutent.

L'exposé de nos résultats sera divisé en trois parties :

- la première décrit la préparation de cétones γ -éthyléniques et leur réduction en alcools secondaires γ -éthyléniques. Ces derniers nous ont permis d'accéder à quelques polyalcoyltétrahydropyranes.

- dans la deuxième partie, nous étudierons l'isomérisation des alcools secondaires γ -éthyléniques et des polyalcoyltétrahydropyranes correspondants en cétones saturées.

- Enfin, la troisième partie sera consacrée à l'étude de la cyclodéshydratation de cétones γ -éthyléniques et d'alcools arylés γ -éthyléniques.

PREMIERE PARTIE.

OBTENTION D'ALCOOLS γ -ETHYLENIQUES
ET DE POLYALCOYLTETRAHYDROPYRANNES .

CHAPITRE I.

PREPARATION DE CETONES γ -ETHYLENIQUES.

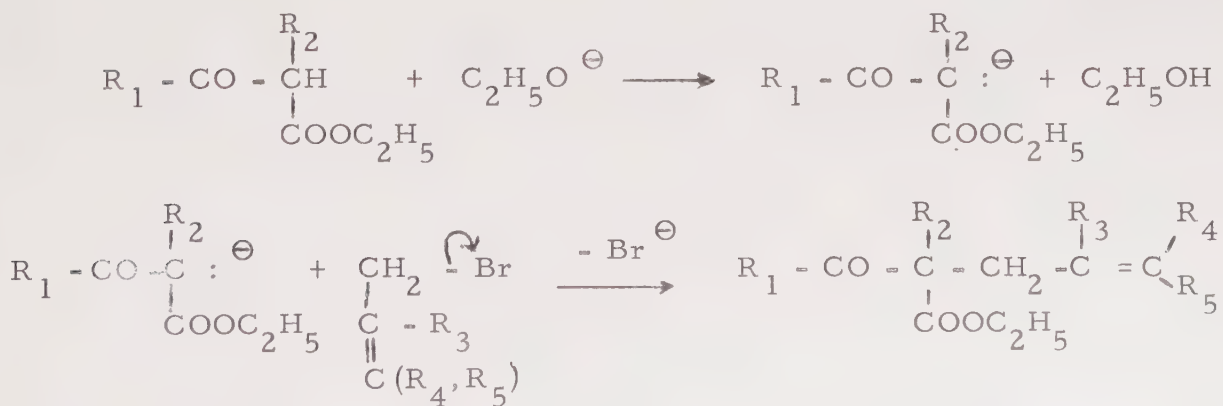
PARTIE THEORIQUE.

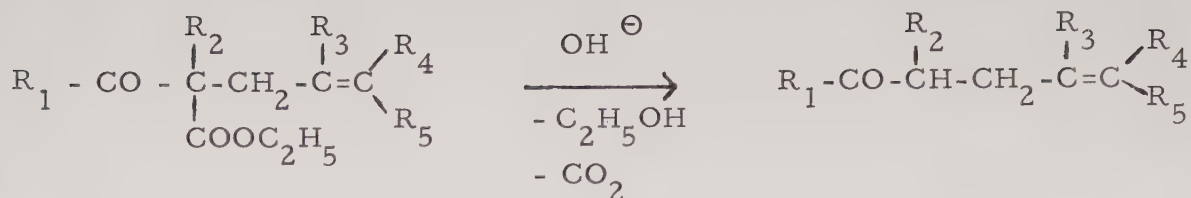
Les cétones γ -éthyléniques ont été préparées selon deux méthodes générales :

1° - Action d'halogénures allyliques tels que le bromo-1 méthyl-3 butène-2, le bromure de crotyle et le chloro-1 méthyl-2 propène-2 sur les esters β -cétoniques substitués ou non.

Cette réaction, appliquée par NAZAROV (1) à la synthèse de la méthyl-6 heptène-5 one-2, a été généralisée dans ce chapitre.

Les réactions qui se produisent sont les suivantes :



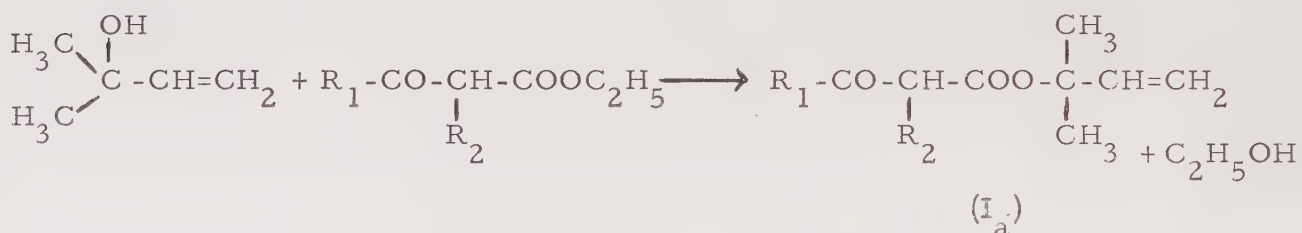


2° - Application de la réaction de Carroll aux esters β-cétoniques substitués ou non avec le méthyl-2 butène-3 ol-2.

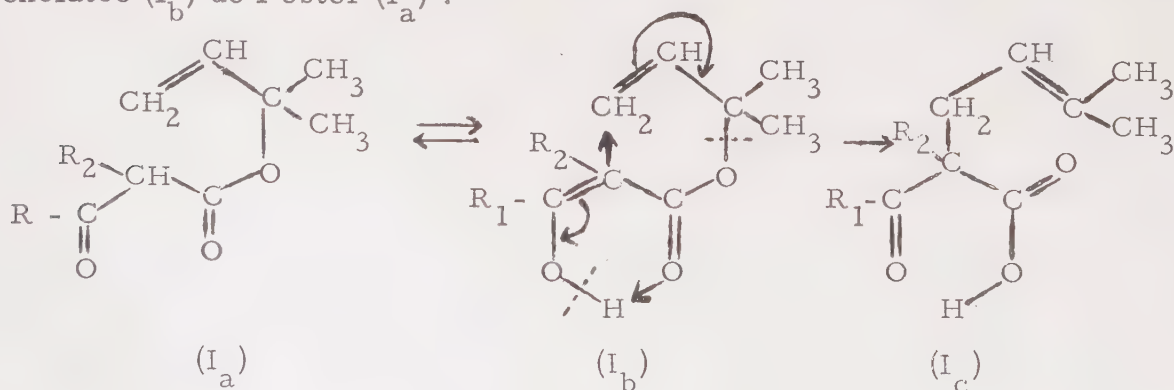
Cette réaction a fait l'objet de nombreux travaux et mises au point (2 à 19).

Le mécanisme réactionnel comporterait, selon KIMEL et COPE (20), trois étapes :

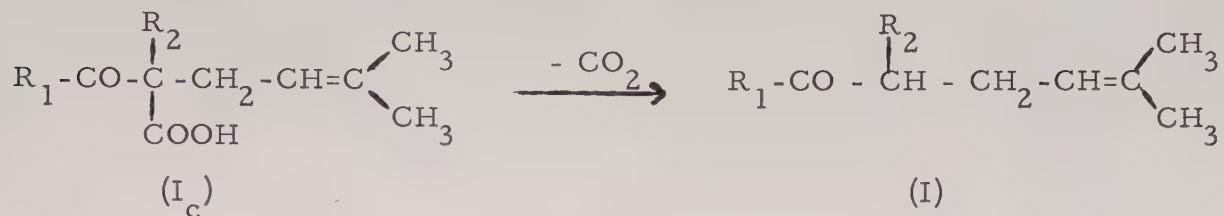
1ère étape : Alcoolyse, initiée par l'isopropylate d'aluminium jouant le rôle de catalyseur, conduisant à un nouvel ester acétylacétique (I_a) :



2ème étape : Transposition moléculaire de l'ester (I_a) en acide acétylacétique substitué (I_c), en passant intermédiairement par la forme énolique chélatée (I_b) de l'ester (I_a) :



3ème étape : Décarboxylation de l'acide acétylacétique substitué (I_c)
conduisant à la cétone γ -éthylénique (I) :



Le tableau , ci-après, résume nos résultats expérimentaux et montre que la réaction de Carroll est souvent avantageuse par rapport à la synthèse utilisant les esters β -cétoniques qui donne des rendements plus faibles surtout lorsque la chaîne est substituée.

Cétones γ -éthyléniques (I) $R_1-CO-CH(R_2)-CH_2-C(R_3)=C(R_4, R_5)$	Rdt ester β -cétonique %	Rdt de la saponification %	Rdt global %	Rdt par réac. de Carroll %
$CH_2=C(CH_3)-CH_2-CH_2-CO-CH_3$	76	75	57	
$CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2-CO-CH_3$	91	83	75	
$(CH_3)_2C=CH-CH_2-CH(CH_3)-CO-CH_3$	69	80	55	55
$(CH_3)_2C=CH-CH_2-CH(C_2H_5)-CO-CH_3$	66	51	33	44
$(CH_3)_2C=CH-CH_2-CH_2-CO-CH_2-CH_3$	77	71	54	59
$(CH_3)_2C=CH-CH_2-CH(CH_3)-CO-CH_2-CH_3$	73	74	54	68
$(CH_3)_2C=CH-CH_2-CH(C_2H_5)-CO-CH_2-CH_3$	67	64	43	68
$CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2-CO-C_6H_5$	82	76	62	
$(CH_3)_2C=CH-CH_2-CH_2-CO-C_6H_5$	80	79	63	69

PARTIE EXPERIMENTALE.

A - PREPARATION D'ESTERS β -CETONIQUES α -SUBSTITUES.

Nous avons utilisé comme matières premières :

d'une part : l'acétylacétate d'éthyle monoalcoylé en α
 le butyrylacétate d'éthyle monoalcoylé ou non en α
 le benzoylacétate d'éthyle ,

d'autre part : le chloro-1 méthyl-2 propène-2
 le bromure de crotyle
 le bromo-1 méthyl-3 butène-2.

Le bromo-1 méthyl-3 butène-2 a été préparé à partir du méthyl-2 butène-3 ol-2, selon la technique de BOUIS (21) avec un rendement de 78 %.

Le bromure de crotyle est commercialisé (Fluka). Par chromatographie en phase vapeur sur colonne Apiezon L à 80°, nous avons obtenu deux pics qui ont, dans l'ordre croissant des temps de rétention (5 mn et 9 mn), des pourcentages relatifs de 24 % et 76 % correspondant probablement aux deux isomères, respectivement cis et trans.

Mode opératoire général :

A une solution d'éthylate de sodium, on ajoute l'ester β -cétonique puis, goutte à goutte, le dérivé halogéné. Lorsque cette addition est terminée, on maintient l'agitation pendant 1 heure ou 2 et on chauffe ensuite au bain-marie bouillant pendant plusieurs heures. Le réfrigérant est alors renversé pour chasser l'alcool et on traite par le minimum d'eau pour

dissoudre le bromure ou le chlorure de sodium. La couche organique est extraite à l'éther, lavée jusqu'à neutralisation et séchée sur sulfate de sodium. Après évaporation de l'éther, on isole par distillation fractionnée, l'ester β - cétonique α - substitué.

Les esters obtenus sont des liquides huileux, incolores.

RESULTATS EXPERIMENTAUX.

1) Acétyl-2 méthyl-4 pentène-4 oate d'éthyle $C_{10}H_{16}O_3$.



<u>Réactifs</u> - Acétylacétate d'éthyle	: 260 g (2 moles)
Chloro-1 méthyl-2 propène-2	: 200 g
Alcool absolu	: 800 cm ³
Sodium	: 46 g

Nous avons isolé 280 g d'ester ; Rdt = 76 %.

Liquide, $Eb_{28} = 115-118^\circ$; $n_D^{25} = 1,4431$; $d_4^{25} = 0,9760$;

R.M. Obs. 49,78 ; Calc. 49,57.

En accord avec KIMEL et COPE (20).

2) Acétyl-2 hexène-4 oate d'éthyle $C_{10}H_{16}O_3$.



<u>Réactifs</u> - Acétylacétate d'éthyle	: 260 g (2 moles)
Bromure de crotyle	: 300 g
Alcool absolu	: 800 cm ³
Sodium	: 46 g

Nous avons isolé 335 g d'ester ; Rdt = 91 %.

Liquide, $Eb_{15} = 111-113^\circ$; $n_D^{25} = 1,4419$; $d_4^{25} = 0,9718$;

R.M. Calc. 49,57 ; Obs. 50,15.

Analyse $C_{10}H_{16}O_3$: Calc. % : C 65,19 H 8,75
Tr. : 65,31 8,89.

BERTHOLD (25) donne : $Eb_{12} = 107-108^\circ$; $n_D^{25} = 1,4410$.

3) Acétyl-2 diméthyl-2,5 hexène-4 oate d'éthyle $C_{12}H_{20}O_3$.
 $(CH_3)_2C=CH-CH_2-C(CH_3)(CO-CH_3)-COOC_2H_5$.

Réactifs - Acétyl-2 méthyl-2 acétate d'éthyle : 144 g (1 mole)
Bromo-1 méthyl-3 butène-2 : 164 g
Alcool absolu : 400 cm³
Sodium : 23 g

Nous avons isolé 146 g d'ester ; Rdt = 69 %.

Liquide, $Eb_{19} = 128-132^\circ$; $n_D^{25} = 1,4484$; $d_4^{25} = 0,9628$;

R.M. Calc. 58,81 ; Obs. 59,06.

En accord avec (22, 23, 24).

4) Acétyl-2 éthyl-2 méthyl-5 hexène-4 oate d'éthyle $C_{13}H_{22}O_3$.



Réactifs - Acétyl-2 éthyl-2 acétate d'éthyle : 122 g (0,77 mole)
Bromo-1 méthyl-3 butène-2 : 126 g
Alcool absolu : 300 cm³
Sodium : 18 g

Nous avons isolé 115 g d'ester ; Rdt = 66 %.

Liquide, $Eb_{28} = 144-145^\circ$; $n_D^{25} = 1,4502$; $d_4^{25} = 0,9615$;

R.M. Calc. 63,43 ; Obs. 63,27.

Analyse $C_{13}H_{22}O_3$: Calc. % : C 68,99 H 9,80
Tr. : 68,99 9,69.

5) Butyryl-2 méthyl-5 hexène-4 oate d'éthyle $C_{13}H_{22}O_3$
 $(CH_3)_2C=CH-CH_2-CH(CO-C_3H_7)-COOC_2H_5$

Réactifs - Butyryl-2 acétate d'éthyle : 102 g (0,66 mole)
 Bromo-1 méthyl-3 butène-2 : 107 g
 Alcool absolu : 260 cm³
 Sodium : 15 g

Nous avons isolé 115 g d'ester ; Rdt = 77 %.

Liquide, Eb₃₀ = 154-155° ; Eb₃₇ = 160° ; n_D²⁵ = 1,4462 ;
 d₄²⁵ = 0,9502 ; R.M. Calc. 63,43 ; Obs. 63,53.

Analyse $C_{13}H_{22}O_3$: Calc. % : C 68,99 ; H 9,80
 Tr. : 69,00 ; 9,81.

6) Butyryl-2 diméthyl-2,5 hexène-4 oate d'éthyle $C_{14}H_{24}O_3$
 $(CH_3)_2C=CH-CH_2-C(CH_3)(CO-C_3H_7)-COOC_2H_5$

Réactifs - Butyryl-2 méthyl-2 acétate d'éthyle : 103 g (0,6 mole)
 Bromo-1 méthyl-3 butène-2 : 98,5 g
 Alcool absolu : 240 cm³
 Sodium : 14 g

Nous avons isolé 104 g d'ester ; Rdt = 73 %.

Liquide, Eb₁₉ = 144-146° ; n_D²⁵ = 1,4495 ; d₄²⁵ = 0,9473 ;
 R.M. Calc. 68,05 ; Obs. 68,07.

Analyse $C_{14}H_{24}O_3$: Calc. % : C 69,96 ; H 10,07
 Tr. : 69,68 ; 9,94.

7) Butyryl-2 éthyl-2 méthyl-5 hexène-4 oate d'éthyle $C_{15}H_{26}O_3$
 $(CH_3)_2C=CH-CH_2-C(C_2H_5)(CO-C_3H_7)-COOC_2H_5$

Réactifs - Ethyl-2 butyryl-2 acétate d'éthyle : 232 g (1,25 moles)
 Bromo-1 méthyl-3 butène-2 : 204 g
 Alcool absolu : 500 cm³
 Sodium : 28,5 g

Nous avons isolé 212 g d'ester ; Rdt = 67 %.

Liquide, $Eb_3 = 120-123^\circ$; $Eb_{15} = 145^\circ$; $n_D^{25} = 1,4527$;

$d_4^{25} = 0,9440$; R.M. Calc. 72,67 ; Obs. 72,78.

Analyse $C_{15}H_{26}O_3$: Calc. % : C 70,83 H 10,30
Tr. : 70,75 10,35.

8) Benzoyl-2 hexène-4 oate d'éthyle $C_{15}H_{18}O_3$.



Réactifs - Benzoyl-2 acétate d'éthyle : 384 g (2 moles)
Bromure de crotyle : 300 g₃
Alcool absolu : 800 cm³
Sodium : 46 g

Nous avons isolé 402 g d'ester ; Rdt = 82 %.

Liquide, $Eb_{13} = 177 - 179^\circ$; $n_D^{25} = 1,5133$; $d_4^{25} = 1,0525$;

R.M. Calc. 69,06 ; Obs. 70,37.

Analyse $C_{15}H_{18}O_3$: Calc. % : C 73,14 H 7,37
Tr. : 73,21 7,42.

BERTHOLD (25) indique : $Eb_{10} = 187-188^\circ$.

9) Benzoyl-2 méthyl-5 hexène-4 oate d'éthyle $C_{16}H_{20}O_3$.



Réactifs - Benzoyl-2 acétate d'éthyle : 115 g (0,6 mole)
Bromo-1 méthyl-3 butène-2 : 98 g
Alcool absolu : 240 cm³
Sodium : 14 g

Nous avons isolé 125 g d'ester ; Rdt = 80 %.

Liquide, $Eb_{12} = 184-188^\circ$; $Eb_2 = 144-145^\circ$; $n_D^{25} = 1,5155$;

$d_4^{25} = 1,0561$; R.M. Calc. 73,68 ; Obs. 74,39.

Analyse : $C_{16}H_{20}O_3$: Calc. % : C 73,82 H 7,74
Tr. : 74,08 8,01.

B - PREPARATION DES CETONES γ -ETHYLENIQUES.

Nous étudierons parallèlement la préparation des cétones γ -éthyléniques :

1° - par saponification et décarboxylation des esters β -cétoniques α -substitués,

2° - par réaction de Carroll.

Cependant, certaines cétones obtenues en utilisant la première méthode n'ont pas été préparées par réaction de Carroll.

Mode opératoires généraux.

1° - Saponification et décarboxylation des esters β -cétoniques α -substitués.

a) Lorsque l'ester β -cétonique est monosubstitué en α , on le chauffe au bain-marie bouillant pendant une dizaine d'heures, en présence d'une solution aqueuse de potasse à 25 %. Puis, on neutralise par une solution acidulée et on extrait la phase organique à l'éther.

La solution étherée est lavée jusqu'à neutralisation et séchée sur sulfate de sodium. Après évaporation de l'éther, on isole la cétone γ -éthylénique par distillation fractionnée.

b) Lorsque l'ester β -cétonique est disubstitué en α , on chauffe à reflux pendant une douzaine d'heures en présence de potasse méthanolique suivant la technique de RENFROW (26). Puis, on renverse le réfrigérant pour chasser l'alcool et, après traitements, on isole la cétone γ -éthylénique par distillation fractionnée.

2° - Réaction de Carroll.

On place dans un ballon à colonne de Vigreux le méthyl-2 butène-3 ol-2 et l'ester β -cétonique en quantités stoechiométriques, ainsi que quelques grammes d'isopropylate d'aluminium. Un thermomètre est placé dans le ballon pour pouvoir contrôler la température du milieu réactionnel. On chauffe doucement. La température, dans le bouilleur se stabilise vers 110° puis s'élève lentement tandis qu'un mélange de méthyl-2

butène-3 ol-2 et d'alcool éthylique, fourni par la réaction, distille. Lorsque la distillation est terminée, on recycle le distillat et on recommence le chauffage. Les recyclages sont effectués trois ou quatre fois. On poursuit ensuite le chauffage pendant une dizaine d'heures vers 180-220° pour achever la décarboxylation. La cétone est ensuite distillée et traitée pendant 2 ou 3 heures par une solution aqueuse de potasse pour saponifier l'ester β-cétonique de départ qui n'a pas réagi et qui souille la cétone γ-éthylénique attendue.

Après traitements, on isole, par distillation fractionnée, la cétone γ-éthylénique dont on vérifie la pureté par chromatographie en phase vapeur.

Toutes les cétones γ-éthyléniques que nous avons préparées sont des liquides incolores et présentent, sauf pour la méthyl-5 hexène-5 one-2 et l'heptène-5 one-2, des odeurs très agréables.

RESULTATS EXPERIMENTAUX.

1°) Méthyl-5 hexène-5 one-2 $C_7H_{12}O$.



Obtenue uniquement à partir de l'acétyl-2 méthyl-4 pentène-4 oate d'éthyle.

Réactifs - Acétyl-2 méthyl-4 pentène-4 oate d'éthyle : 280 g (1,52 moles)
Potasse : 95 g

Nous avons isolé 127 g de cétone ; Rdt = 75 %.

Liquide incolore, $Eb_{760} = 147-152^\circ$; $n_D^{25} = 1,4283$;
 $d_4^{25} = 0,8469$; R.M. Calc. 34,06 ; Obs. 34,09.

Semicarbazone - Cristaux blancs (alcool), $F = 131^\circ$.

SCHECHTER et coll. (33) donnent pour la semicarbazone,
 $F = 136-137^\circ$ (corr.).

2° - Heptène-5 one-2 $C_7H_{12}O$



Obtenue uniquement à partir de l'acétyl-2 hexène-4 oate d'éthyle.

Réactifs - Acétyl-2 hexène-4 oate d'éthyle : 335 g (1,82 mole)
Potasse : 210 g

Nous avons isolé 169 g de cétone ; Rdt = 83 %.

Liquide incolore, $E_b_{760} = 150-151^\circ$; $n_D^{25} = 1,4288$; $d_4^{25} = 0,8495$;
R.M. Calc. 34,06 ; Obs. 34,03.

Semicarbazone - Cristaux blancs (alcool) ; F = 101-102°.

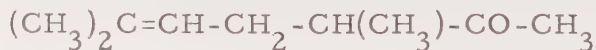
KIMEL et COPE (20) donnent pour la semicarbazone, F = 104,5° - 105,5°.

On remarque sur le spectre infrarouge de cette cétone une bande d'absorption très intense à 963 cm^{-1} , caractéristique d'une double liaison trans et une bande de faible absorption à 700 cm^{-1} , caractéristique d'une double liaison cis.

Par chromatographie en phase vapeur sur colonne Apiezon L à 130°, nous avons obtenu deux pics qui ont, dans l'ordre croissant des temps de rétention (4 mn et 6 mn), des pourcentages relatifs de 7 % et 93 % correspondant probablement aux deux isomères, respectivement cis et trans.

L'heptène-5 one-2, que nous avons obtenue, présente donc, pour sa majeure partie, la configuration trans.

3° - Diméthyl-3, 6 heptène-5 one-2 $C_9H_{16}O$



a) Saponification et décarboxylation de l'acétyl-2 diméthyl-2, 5 hexène-4 oate d'éthyle.

Réactifs - Acétyl-2 diméthyl-2, 5 hexène-4 oate d'éthyle : 95 g (0,448 mole)
Potasse : 71 g

Nous avons isolé 50 g de cétone ; Rdt = 80 %.

Liquide incolore, $Eb_{15} = 71-72^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,4389$; $d_4^{25} = 0,8489$;
R.M. Calc. 43,30 ; Obs. 43,44.

Semicarbazone - Cristaux blancs (alcool) , $F = 122^{\circ}$; en accord avec
WINTER et coll. (22).

b) Réaction de Carroll.

Réactifs - Acétyl-2 méthyl-2 acétate d'éthyle : 165 g (1,145 mole)
Méthyl-2 butène-3 ol-2 : 98 g
Isopropylate d'aluminium : 7 g

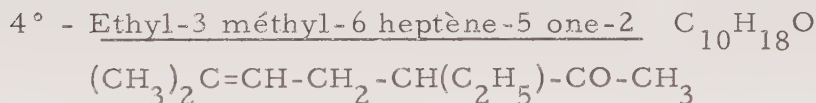
Nous avons isolé 88 g de cétone ; Rdt = 55 %.

Liquide incolore, $Eb_{12} = 67-68^{\circ}$; $Eb_{21} = 77,5^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,4380$;
 $d_4^{25} = 0,8479$; R.M. Calc. 43,30 ; Obs. 43,41.

Semicarbazone - Cristaux blancs, (alcool), $F = 121^{\circ}$.

Le mélange des deux semicarbazones fond à 121° .

Les spectres infrarouges des deux cétones sont superposables.



a) Saponification et décarboxylation de l'acétyl-2 diméthyl-2,5 hexène-4 oate d'éthyle.

Réactifs - Acétyl-2 éthyl-2 méthyl-5 hexène-4 oate d'éthyle : 104 g (0,46 mole)
Potasse : 73 g

Nous avons isolé 36 g de cétone ; Rdt = 51 %.

Liquide incolore, $Eb_{13} = 74-76^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,4402$; $d_4^{25} = 0,8550$;
R.M. Obs. 47,56 ; Calc. 47,92.

En accord avec (27, 28, 29).

Semicarbazone - Cristaux blancs (alcool), F = 91°.

Analyse $C_{11}H_{21}ON_3$: Calc. % : N 19,89 ; Tr. % 19,98.

b) Réaction de Carroll.

Réactifs - Acétyl-2 éthyl-2 acétate d'éthyle : 235 g (1,49 moles)
Méthyl-2 butène-3 ol-2 : 128 g
Isopropylate d'aluminium : 8 g

Nous avons isolé 100 g de cétone ; Rdt = 44 %.

Liquide incolore, Eb₁₅ = 82-86° ; Eb₁₂ = 75° ; n_D²⁵ = 1,4419 ;
d₄²⁵ = 0,8550 ; R.M. Calc. 47,92 ; Obs. 47,72.

Semicarbazone - Cristaux blancs (alcool), F = 91°.

Le mélange des deux semicarbazones fond à 91°.

Les spectres infrarouges des deux cétones sont superposables.

5° - Méthyl-8 nonène-7 one-4 $C_{10}H_{18}O$



a) Saponification et décarboxylation du butyryl-2 méthyl-5 hexène-4 oate d'éthyle.

Réactifs - Butyryl-2 méthyl-5 hexène-4 oate d'éthyle : 100 g (0,442 mole)
Potasse : 70 g

Nous avons isolé 48 g de cétone ; Rdt = 71 %.

Liquide incolore, Eb₂₇ = 104-108° ; n_D²⁵ = 1,4403 ; d₄²⁵ = 0,8449 ;
R.M. Calc. 47,92 ; Obs. 48,14.

Analyse $C_{10}H_{18}O$: Calc. % : C 77,86 H 11,76
Tr. : 77,64 11,73.

Semicarbazone - Cristaux blancs (alcool), F = 92°.

Analyse $C_{11}H_{21}ON_3$: Calc. % : N 19,89 ; Tr. % : 19,77.

La littérature (30, 31) donne : $Eb_{750} = 203-205^{\circ}$; $Eb_{12} = 61,5^{\circ}$
et semicarbazone, $F = 91^{\circ}$.

b) Réaction de Carroll.

Réactifs - Butyryl-2 acétate d'éthyle : 158 g (1 mole)
Méthyl-2 butène-3 ol-2 : 86 g
Isopropylate d'aluminium : 6 g

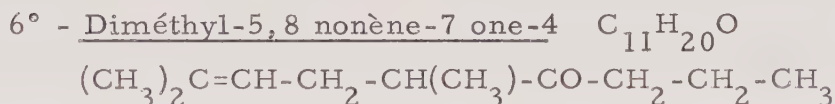
Nous avons isolé 90 g de cétone ; Rdt = 59 %.

Liquide incolore, $Eb_{16} = 92-96^{\circ}$; $Eb_{19} = 97^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,4410$;
 $d_4^{25} = 0,8446$; R.M. Calc. 47,92 ; Obs. 48,22.

Semicarbazone - Cristaux blancs (alcool), $F = 92^{\circ}$.

Le mélange des deux semicarbazones fond à 92° .

Les spectres infra-rouges des deux cétones sont superposables.



a) Saponification et décarboxylation du butyryl-2 diméthyl-2,5 hexène-4 oate d'éthyle.

Réactifs - Butyryl-2 diméthyl-2,5 hexène-4 oate d'éthyle : 97 g (0,40 mole)
Potasse : 64 g

Nous avons isolé 50 g de cétone ; Rdt = 74 %.

Liquide incolore, $Eb_{25} = 103-104^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,4410$; $d_4^{25} = 0,8446$;
R.M. Calc. 52,54 ; Obs. 52,61.

Analyse $C_{11}H_{20}O$: Calc. % : C 78,51 H 11,98
Tr. : 78,38 11,78.

Semicarbazone - Cristaux blancs (alcool), $F = 70^{\circ}$.

Analyse $C_{12}H_{23}ON_3$: Calc. % : N 18,49 ; Tr. % : 18,50.

b) Réaction de Carroll.

Réactifs - Butyryl-2 méthyl-2 acétate d'éthyle : 118 g (0,68 mole)
Méthyl-2 butène-3 ol-2 : 59 g
Isopropylate d'aluminium : 4 g

Nous avons isolé 78 g de cétone ; Rdt = 68 %.

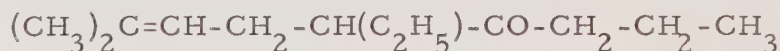
Liquide incolore, $Eb_9 = 90-92^\circ$; $n_D^{25} = 1,4421$; $d_4^{25} = 0,8425$;
R.M. Calc. 52,54 ; Obs. 52,85.

Semicarbazone - Cristaux blancs (alcool), $F = 70^\circ$.

Le mélange des deux semicarbazones fond à 70° .

Les spectres infrarouges des deux cétones sont superposables.

7° - Ethyl-5 méthyl-8 nonène-7 one-4 $C_{12}H_{22}O$.



a) Saponification et décarboxylation du butyryl-2 éthyl-2 méthyl-5 hexène-4 oate d'éthyle.

Réactifs - Butyryl-2 éthyl-2 méthyl-5 hexène-4 oate d'éthyle : 210 g (0,826 m)
Potasse : 131 g

Nous avons isolé 97 g de cétone ; Rdt = 64 %.

Liquide incolore, $Eb_{17} = 108 - 109^\circ$; $n_D^{25} = 1,4440$;
 $d_4^{25} = 0,8435$; R.M. Calc. 57,16 ; Obs. 57,22.

Analyse $C_{12}H_{22}O$: Calc. % : C 79,06 H 12,16
Tr. : 79,02 11,98.

La semicarbazone n'a pas été obtenue tandis que la dinitro-2,4
phénylhydrazone est une huile que nous n'avons pas pu recristalliser.
STURZENEGGER et coll. (32) donnent : $Eb_{1,2} = 66^\circ$; $n_D^{25} = 1,4421$.

b) Réaction de Carroll.

Réactifs - Butyryl-2 éthyl-2 acétate d'éthyle : 133 g (0,715 mole)
Méthyl-2 butène-3 ol-2 : 61,5 g
Isopropylate d'aluminium : 3 g

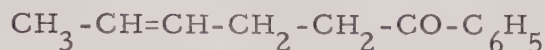
Nous avons isolé 89 g de cétone ; Rdt = 68 %.

Liquide incolore, $E_{b_{13}} = 100-102^{\circ}$; $E_{b_{22}} = 112^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,4430$; $d_4^{25} = 0,8440$; R.M. Calc. 57,16 ; Obs. 57,26.

La semicarbazone n'a pas été obtenue.

Les spectres infrarouges des deux cétones sont superposables.

8° - Phényl-1 hexène-4 one-1 $C_{12}H_{14}O$



Obtenue uniquement à partir du benzoyl-2 hexène-4 oate d'éthyle.

Réactifs - Benzoyl-2 hexène-4 oate d'éthyle : 402 g (1,63 moles)
Potasse : 110 g

Nous avons isolé 215 g de cétone ; Rdt = 76 %.

Huile incolore qui cristallise lentement à la température ordinaire;

Cristaux blancs, (alcool), $F = 31^{\circ}$; $E_{b_{24}} = 152-153^{\circ}$.

Analyse $C_{12}H_{14}O$: Calc. % : C 82,72 H 8,10
Tr. : 82,69 7,89.

KIMEL et COPE (20) donnent : $F = 23^{\circ}$, tandis que BERTHOLD (25) donne : $F = 36^{\circ}$.

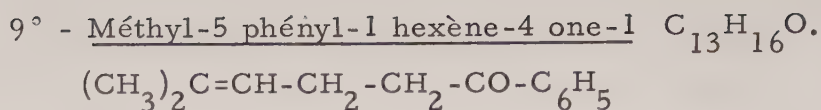
Semicarbazone - Cristaux blancs (alcool), $F = 126^{\circ}$.

Analyse $C_{13}H_{17}ON_3$: Calc. % : N 18,17 ; Tr. % : 18,23.

KIMEL et COPE (20) donnent : $F = 129-130^{\circ}$ (alcool).

Le spectre I.R. de cette cétone présente, à 970 cm^{-1} , une bande d'absorption intense qui est caractéristique d'une double liaison trans : Cependant, nous ne pouvons pas savoir si l'isomère cis est présent puisqu'à 690 cm^{-1} et 740 cm^{-1} , nous avons deux intenses bandes d'absorption qui sont caractéristiques d'une monosubstitution sur un noyau aromatique.

Par contre, par étude chromatographique en phase vapeur sur colonne Apiezon L à 240° , nous avons obtenu deux pics qui ont, dans l'ordre croissant des temps de rétention (14 mn et 19 mn), des pourcentages relatifs de 8 % et 92 % correspondant probablement aux deux isomères respectivement cis et trans.



a) Saponification et décarboxylation du benzoyl-2 méthyl-5 hexène-4 oate d'éthyle.

Réactifs - Benzoyl-2 méthyl-5 hexène-4 oate d'éthyle : 105 g (0,40 mole)
Potasse : 64 g

Nous avons isolé 60 g de cétone ; Rdt = 79 %.

Huile incolore qui cristallise à la température ordinaire .

Cristaux blancs, (alcool), $F = 33^\circ$; $Eb_{17} = 152-154^\circ$.

Analyse $C_{13}H_{16}O$: Calc. % : C 82,93 H 8,57
Tr. : 83,02 8,53.

Semicarbazone - Cristaux blancs (alcool), $F = 125^\circ$.

Analyse $C_{14}H_{19}ON_3$: Calc. % : N 17,13 ; Tr. % : 17,04.

b) Réaction de Carroll.

Réactifs - Benzoyl-2 acétate d'éthyle : 192 g (1 mole)
Méthyl-2 butène-3 ol-2 : 86 g
Isopropylate d'aluminium : 7 g

Nous avons isolé 130 g de cétone ; Rdt = 69 %.

Huile incolore qui cristallise à la température ordinaire.

Cristaux blancs (alcool), $F = 33^\circ$; $Eb_3 = 124-127^\circ$.

Semicarbazone - Cristaux blancs (alcool), $F = 125^\circ$.

Le mélange des deux cétones fond à 33° et le mélange des deux semicarbazones fond à 125° .

Les spectres infrarouges des deux cétones sont superposables.

ETUDE SPECTRALE INFRAROUGE :

Nous avons étudié, avec un spectrographe infrarouge PERKIN-ELMER, modèle 237 B, les cétones γ -éthyléniques suivantes :

- diméthyl-3, 6 heptène-5 one-2 (spectre n° 1, page 96).
- éthyl-5 méthyl-8 nonène-7 one-4 (spectre n° 2, page 96).
- phényl-1 méthyl-5 hexène-4 one-1 (spectre n° 3, page 96).

Sur ces spectres apparaissent les bandes d'absorption caractéristiques :

- des vibrations de valence C-H :

2980 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} FF (1)

2960 cm^{-1} , 2930 cm^{-1} FF (2)

2960 cm^{-1} , 2910 cm^{-1} FF (3)

- des vibrations de valence C=O :

1710 cm^{-1} FF (1, 2), 1690 cm^{-1} FF (3).

- des vibrations de déformation dans les groupements CH_2 , CH_3 :

1455 cm^{-1} FF, 1360 cm^{-1} FF (1)

1460 cm^{-1} m, 1410 cm^{-1} m, 1380 cm^{-1} m (2).

1455 cm^{-1} FF, 1415 cm^{-1} f, 1380 cm^{-1} m (3).

- des vibrations de déformation dans les groupements $\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$:

880 cm^{-1} m et 840 cm^{-1} m (1),

840 cm^{-1} f (2), 890 cm^{-1} f et 840 cm^{-1} m (3).

Le spectre n° 1 présente, de plus, les vibrations caractéristiques du groupement $\text{CO}-\text{CH}_3$ à 1240 cm^{-1} m et 1160 cm^{-1} FF.

Pour le spectre n° 3, nous notons aussi :

- les vibrations de valence : $=\text{C}-\text{H}$ à 3020 cm^{-1} f.

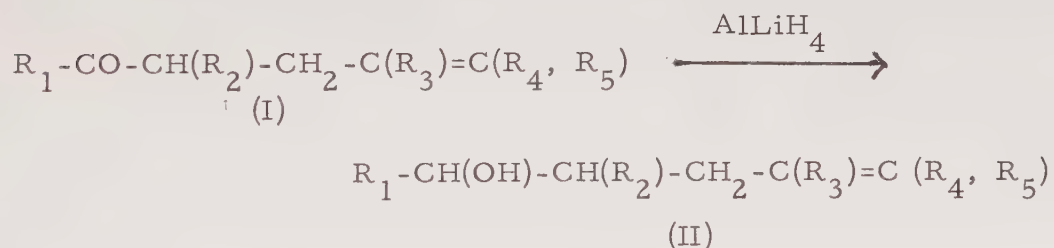
- les vibrations de valence : $-\text{C}=\text{C}$ à 1605 cm^{-1} m

- les vibrations caractéristiques d'une monosubstitution sur un noyau aromatique à 740 cm^{-1} F et 695 cm^{-1} F.

CHAPITRE II .

PREPARATION D'ALCOOLS γ -ETHYLENIQUES .

Les cétones γ -éthyléniques (I), préparées précédemment sont réduites en alcools γ -éthyléniques correspondants (II), par l'hydrure double d'aluminium et de lithium :



Le tableau, ci-après, résume nos résultats expérimentaux et montre que les rendements sont, de façon générale, élevés.

$R_1-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(R_2)-\text{CH}_2-\text{C}(R_3)=\text{C}(R_4, R_5)$ (II)	Rdt %
$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	74
$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	86
$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	94
$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	95
$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	90
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	91
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	85
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	87
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	84
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	91

PARTIE EXPERIMENTALE.

Mode opératoire -

On place l'hydrure double d'aluminium et de lithium (en excès de 100 %) en suspension dans l'éther anhydre (1 g dans 50 cm³ d'éther) et on refroidit la suspension vers - 5° en utilisant un mélange réfrigérant glace-sel.

On ajoute la cétone γ -éthylénique en solution dans un volume sensiblement égal d'éther anhydre en réglant l'addition de manière à maintenir le milieu réactionnel à une température inférieure à + 5°.

Lorsque cette addition est terminée, on poursuit l'agitation pendant 1 heure , puis on hydrolyse très lentement. On traite ensuite par l'acide sulfurique à 10 % jusqu'à dissolution du précipité d'alumine.

On sépare la couche éthérée qui est lavée jusqu'à neutralisation et séchée sur sulfate de sodium.

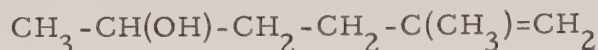
Après évaporation de l'éther, on isole l'alcool γ -éthylénique par distillation fractionnée.

Résultats expérimentaux -

Les alcools γ -éthyléniques que nous avons préparés sont des liquides ou des huiles incolores.

Différentes méthodes mises en oeuvre pour obtenir des dérivés cristallisés de ces alcools γ -éthyléniques sont demeurées le plus souvent sans succès. En particulier, de façon assez générale, les esters dinitro-3,5 benzoïques, sont des huiles que nous n'avons pas pu recristalliser.

1° - Méthyl-5 hexène-5 ol-2 $C_7H_{14}O$.



Réactifs - Méthyl-5 hexène-5 one-2 : 85 g (0,76 mole)
Aluminohydrure de lithium : 14 g

Nous avons isolé 63 g d'alcool ; Rdt = 74 %.

Liquide incolore, $Eb_{760} = 153-154^\circ$; $Eb_{25} = 72^\circ$; $n_D^{25} = 1,4378$;
 $d_4^{25} = 0,8411$; R.M. Calc. 35,56 ; Obs. 35,62.

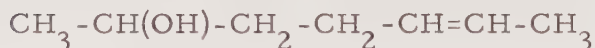
En accord avec CUVIGNY et NORMANT (34) et LAFORGE (35).

Analyse $C_7H_{14}O$: Calc. % : C 73,63 H 12,36
Tr. : 73,63 12,54.

Ester dinitro-3,5 benzoïque - Aiguilles jaunâtres (alcool), $F = 38^\circ$.

Analyse $C_{14}H_{16}O_6N_2$: Calc. % : N 9,09 ; Tr. % : 9,06.

2° - Heptène-5 ol-2 $C_7H_{14}O$.



Réactifs - Heptène-5 one-2 : 168 g (1,5 moles)
Aluminohydrure de lithium : 28,5 g

Nous avons isolé 147 g d'alcool ; Rdt = 86 %.

Liquide incolore, $Eb_{15} = 62^\circ$; $n_D^{25} = 1,4392$; $d_4^{25} = 0,8495$;
R.M. Calc. 35,56 ; Obs. 35,37.

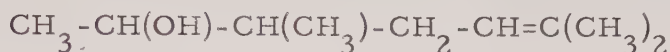
En accord avec CUVIGNY et NORMANT (34).

Le spectre infrarouge de cet alcool présente, à 968 cm^{-1} , une bande d'absorption intense qui est caractéristique d'une double liaison trans et à 702 cm^{-1} , une bande d'absorption moyenne caractéristique d'une double liaison cis.

L'étude chromatographique en phase vapeur sur colonne Apiezon L à 155° nous a donné deux pics qui, dans l'ordre croissant des temps de rétention (3 mn et 4 mn), ont des pourcentages relatifs de 5 % et 95 %, correspondant probablement aux deux isomères respectivement cis et trans.

L'heptène-5 ol-2 que nous avons obtenu, présente donc, pour sa majeure partie, la configuration trans.

3° - Diméthyl-3, 6 heptène-5 ol-2 $C_9H_{18}O$.



Réactifs - Diméthyl-3, 6 heptène-5 one-2 : 40 g (0,28 mole)
Aluminohydrure de lithium : 5,4 g

Nous avons isolé 38 g d'alcool ; Rdt = 94 %.

Liquide incolore, $Eb_{50} = 111-114^\circ$; $Eb_{15} = 86-87^\circ$;
 $n_D^{25} = 1,4510$; $d_4^{25} = 0,8548$; R. M. Calc. 44,81 ; Obs. 44,80.

LAForge et coll. (35) donnent : $Eb_{11,5} = 82-83^\circ$ et
 $n_D^{25} = 1,4531$.

4° - Diméthyl-5, 6 heptène-5 ol-2 $C_9H_{18}O$.



Réactifs - Diméthyl-5, 6 heptène-5 one-2 : 140 g (1 mole)
Aluminohydrure de lithium : 19 g

Nous avons isolé 135 g d'alcool ; Rdt = 95 %.

Liquide incolore, $Eb_{35} = 107-108^\circ$; $Eb_{30} = 105^\circ$;
 $n_D^{25} = 1,4551$; $d_4^{25} = 0,8593$; R. M. Calc. 44,81 ; Obs. 44,92.

Analyse $C_9H_{18}O$: Calc. % : C 75,99 H 12,76
Tr. : 75,86 12,71.

Ester dinitro-3,5 benzoïque - Aiguilles blanches (alcool), F = 54°.

Analyse $C_{16}H_{20}O_6N_2$: Calc. % : N 8,33 ; Tr. % : 8,44.

5° - Ethyl-3 méthyl-6 heptène-5 ol-2 $C_{10}H_{20}O$.



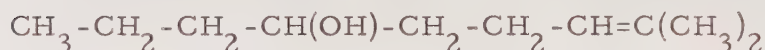
Réactifs - Ethyl-3 méthyl-6 heptène-5 one-2 : 24 g (0,156 mole)
Aluminohydrure de lithium : 3 g

Nous avons isolé 22 g d'alcool ; Rdt = 90 %.

Liquide incolore, $Eb_{20} = 103-104^\circ$; $Eb_{18} = 100-101^\circ$;
 $n_D^{25} = 1,4541$; $d_4^{25} = 0,8592$; R.M. Calc. 49,43 ; Obs. 49,26.

Analyse $C_{10}H_{20}O$: Calc. % : C 76,86 H 12,90
Tr. : 76,62 12,99.

6° - Méthyl-8 nonène-7 ol-4 $C_{10}H_{20}O$.



Réactifs - Méthyl-8 nonène-7 one-4 : 40 g (0,26 mole)
Aluminohydrure de lithium : 5 g

Nous avons isolé 37 g d'alcool ; Rdt = 91 %.

Liquide incolore, $Eb_{39} = 116-119^\circ$; $Eb_{19} = 105-107^\circ$;
 $n_D^{25} = 1,4480$; $d_4^{25} = 0,8480$; R.M. Calc. 49,43 ; Obs. 49,33.

Analyse $C_{10}H_{20}O$: Calc. % : C 76,86 H 12,90
Tr. : 76,86 12,86.

7° - Diméthyl-5,8 nonène-7 ol-4 $C_{11}H_{22}O$.



Réactifs - Diméthyl-5, 8 nonène-7 one-4 : 44 g (0,26 mole)
Aluminohydrure de lithium : 5 g

Nous avons isolé 38 g d'alcool ; Rdt = 85 %.

Liquide incolore, $Eb_{14} = 105-107^\circ$; $Eb_{18} = 110^\circ$; $n_D^{25} = 1,4527$;
 $d_4^{25} = 0,8486$; R.M. Calc. 54,05 ; Obs. 54,21.

Analyse $C_{11}H_{22}O$: Calc. % : C 77,58 H 13,02
Tr. : 77,83 12,93.

8° - Ethyl-5 méthyl-8 nonène-7 ol-4 $C_{12}H_{24}O$



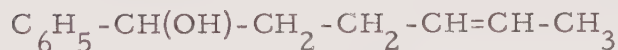
Réactifs - Ethyl-5 méthyl-8 nonène-7 one-4 : 50 g (0,27 mole)
Aluminohydrure de lithium : 5,2 g

Nous avons isolé 44 g d'alcool ; Rdt = 87 %.

Liquide incolore, $Eb_{24} = 124-125^\circ$; $n_D^{25} = 1,4562$;
 $d_4^{25} = 0,8565$; R.M. Calc. 58,67 ; Obs. 58,54.

Analyse $C_{12}H_{24}O$: Calc. % : C 78,19 H 13,13
Tr. : 78,34 13,21.

9° - Phényl-1 hexène-4 ol-1 $C_{12}H_{16}O$



Réactifs - Phényl-1 hexène-4 one-1 : 190 g (1,09 moles)
Aluminohydrure de lithium : 19,2 g

Nous avons isolé 161 g d'alcool ; Rdt = 84 %.

Huile incolore, $Eb_5 = 128-129^\circ$; $Eb_{19} = 149-150^\circ$; $n_D^{25} = 1,5211$;
 $d_4^{25} = 0,9704$; R.M. Calc. 55,07 ; Obs. 55,31.

Analyse $C_{12}H_{16}O$: Calc. % : C 81,77 H 9,15
Tr. : 81,97 9,18.

Le spectre infrarouge de cet alcool présente à 970 cm^{-1} une bande d'absorption intense qui est caractéristique d'une double liaison trans.

Par chromatographie en phase vapeur sur colonne Silicone Rubber SE-30 à 200° , nous avons obtenu deux pics qui, dans l'ordre croissant des temps de rétention (5 mn et 7 mn), ont des pourcentages relatifs de 20 % et de 80 % correspondant probablement aux deux isomères respectivement cis et trans. (Ces pourcentages correspondent sensiblement aux proportions indiquées pour le bromure de crotyle cis et trans page 9).

10° - Méthyl-5 phényl-1 hexène-4 ol-1 $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$.



Réactifs - Méthyl-5 phényl-1 hexène-4 one-1 : 50 g (0,27 mole)
Aluminohydru de lithium : 5 g

Nous avons isolé 46 g d'alcool ; Rdt = 91 %.

Huile incolore, $\text{Eb}_{15} = 155-156^\circ$; $n_D^{25} = 1,5200$; $d_4^{25} = 0,9623$;
R.M. Calc. 59,69 ; Obs. 60,11.

Analyse $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$: Calc. % :	C	86,06	H	9,54
	Tr.	81,82		9,41.

Etude spectrale infrarouge -

Nous avons étudié les spectres infrarouges des :

- diméthyl-3,6 heptène-5 ol-2 (spectre n° 4, p. 98)
- éthyl-5 méthyl-8 nonène-7 ol-4 (spectre n° 5, p. 98)
- méthyl-5 phényl-1 hexène-4 ol-1 (spectre n° 6, p. 98).

Sur ces spectres apparaissent les bandes caractéristiques :

- des vibrations de valence OH :

3320 cm^{-1} FF (4), 3340 cm^{-1} FF (5), 3460 cm^{-1} FF (6),

- des vibrations de valence C-H :

2960-2860 cm^{-1} FF (4), 2960-2880 cm^{-1} FF (5), 2960-2860 cm^{-1} FF (6),

- des vibrations de déformation CH dans les groupements CH_2 , CH_3 :

1450 cm^{-1} F et 1380 cm^{-1} F (4)

1460 cm^{-1} F et 1380 cm^{-1} F (5)

1455 cm^{-1} FF et 1380 cm^{-1} F (6)

- des vibrations de valence C-O :

1080 cm^{-1} F (4) , 1120 cm^{-1} F (5) , 1060 cm^{-1} FF (6).

- des vibrations de déformation dans l'enchaînement $\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$:

840 cm^{-1} f et 880 cm^{-1} M (4)

850 cm^{-1} F (5)

840 cm^{-1} M (6).

Sur le spectre n° 6, nous relevons aussi :

- les vibrations de valence $=\text{C}-\text{H}$ à 3025 cm^{-1} F

- les vibrations de valence $\text{C}=\text{C}$ à 1610 cm^{-1} f et 1500 cm^{-1} F

- les vibrations de déformation C-H des noyaux aromatiques monosubstitués:
765 cm^{-1} FF et 705 cm^{-1} FF.

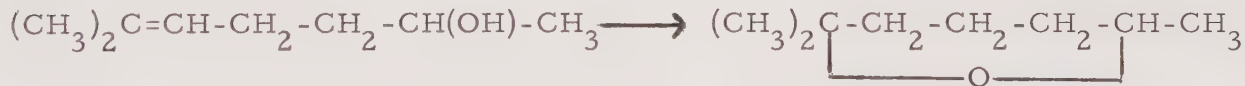
CHAPITRE III .

ISOMERISATION DES ALCOOLS γ -ETHYLENIQUES EN POLYALCOYLTETRAHYDROPYRANNES.

PARTIE THEORIQUE.

BIBLIOGRAPHIE

L'isomérisation des alcools γ -éthyléniques primaires, secondaires, et même tertiaires, en époxydes-1,4 ou -1,5, fut mise en évidence par WALLACH (37) qui, en chauffant le méthyl-6 heptène-5 ol-2, en présence d'acide sulfurique dilué, prépara le triméthyl-2,2,6 tétrahydropyranne :



La fermeture du cycle se fait toujours sur le carbone le plus substitué .

RUPE et SCHLOCHOFF (38) réussirent à isoler le glycol qui se forme intermédiairement.

DOEUVRE (39) réalisa une opération identique avec l'acide iodhydrique en isolant l'iodhydrine correspondante.

En faisant réagir l'acide chlorhydrique concentré sur l'hexène-5 ol-2, COURTOT et PIERRON (40) isomérèrent partiellement cet alcool en diméthyl-2,5 tétrahydrofuranne.

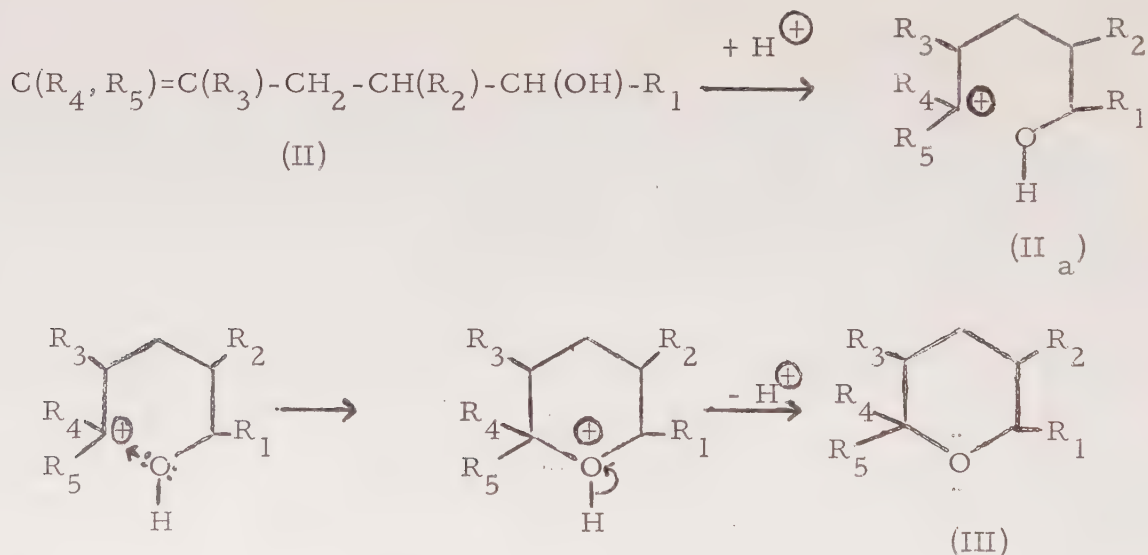
PAUL et NORMANT (41) ont isomérisé le pentène-4 ol-1 en méthyl-2 tétrahydrofuranne en distillant l'alcool sur acide sulfurique.

Depuis lors, de nombreux auteurs ont réalisé la cyclisation d'alcools éthyléniques à l'aide de l'acide orthophosphorique (42, 43, 44, 45). Par ailleurs, les alcools α, γ -diéthyléniques peuvent se cycliser en poly-alcoyldihydro-2,3 α -pyranes en présence de sulfate mercurique (46).

RESULTATS OBTENUS.

Les alcools γ -éthyléniques (II), préparés selon la méthode décrite dans le chapitre précédent, nous ont conduit aux tétrahydropyrannes (III) ou furannes (lorsque $R_4 = R_5 = H$) correspondants, par chauffage en présence d'acide sulfurique dilué.

Le mécanisme réactionnel généralement admis est le suivant :



Le tableau, ci-après, résume nos résultats expérimentaux et montre que, de façon générale, les composés tétrahydropyranniques sont obtenus avec d'excellents rendements.

Toutefois, le méthyl-2 phényl-6 tétrahydropyranne (III, $R_2 = R_3 = R_4 = H$, $R_1 = \text{CH}_3$, $R_5 = \text{C}_6\text{H}_5$) n'a pas été obtenu. En effet, dans

$R_1 - CH(OH) - CH(R_2) - CH_2 - C(R_3) = C(R_4, R_5)$	Composé tétrahydropyrannique ou furannique	Rdt %
$CH_3 - CH(OH) - CH_2 - CH_2 - C(CH_3) = CH_2$	$CH_3 - CH - CH_2 - CH_2 - C(CH_3)_2$ O	67
$CH_3 - CH(OH) - CH(CH_3) - CH_2 - CH = C(CH_3)_2$	$CH_3 - CH - CH(CH_3) - CH_2 - C(CH_3)_2$ O	83
$CH_3 - CH(OH) - CH_2 - CH_2 - C(CH_3) = C(CH_3)_2$	$CH_3 - CH - CH_2 - CH_2 - C(CH_3)_2$ O	76
$CH_3 - CH(OH) - CH(C_2H_5) - CH_2 - CH = C(CH_3)_2$	$CH_3 - CH - CH(C_2H_5) - CH_2 - C(CH_3)_2$ O	86
$C_3H_7 - CH(OH) - CH_2 - CH_2 - CH = C(CH_3)_2$	$C_3H_7 - CH - CH_2 - CH_2 - C(CH_3)_2$ O	77
$C_3H_7 - CH(OH) - CH(CH_3) - CH_2 - CH = C(CH_3)_2$	$C_3H_7 - CH - CH(CH_3) - CH_2 - C(CH_3)_2$ O	77
$C_3H_7 - CH(OH) - CH(C_2H_5) - CH_2 - CH = C(CH_3)_2$	$C_3H_7 - CH - CH(C_2H_5) - CH_2 - C(CH_3)_2$ O	74
$C_6H_5 - CH(OH) - CH_2 - CH_2 - CH = CH - CH_3$	$C_6H_5 - CH - CH_2 - CH_2 - CH - CH_3$ O	0
$C_6H_5 - CH(OH) - CH_2 - CH_2 - CH = C(CH_3)_2$	$C_6H_5 - CH - CH_2 - CH_2 - C(CH_3)_2$ O	51

ce cas, le carbocation secondaire (II_a) conduit, par déshydratation et perte d'un proton à un diène dont la formation sera mise en évidence dans la troisième partie (page 88).

PARTIE EXPERIMENTALE.

Mode opératoire général -

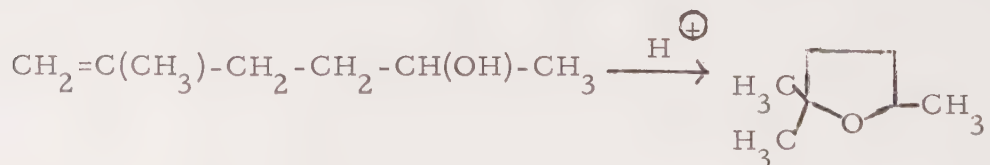
Les alcools γ -éthyléniques ont été isomérisés en polyalcoyl-tétrahydropyrannes ou furannes en les chauffant au bain-marie bouillant pendant plusieurs heures, en présence d'acide sulfurique à 25 % (3 cm^3 d'acide dilué par gramme d'alcool mis en réaction).

On extrait la phase organique à l'éther et, après neutralisation, on sèche sur sulfate de sodium.

L'éther est ensuite évaporé et on isole le dérivé tétrahydropyrannique ou furannique par distillation fractionnée.

Résultats expérimentaux.

1° - Triméthyl-2,2,5 tétrahydrofuranne

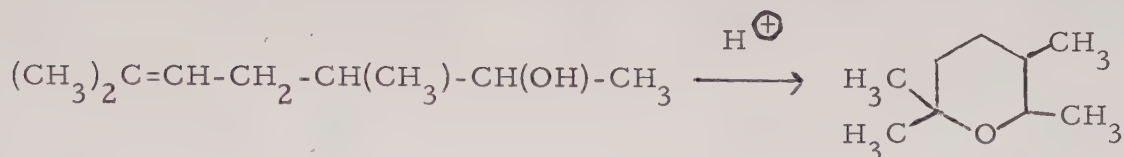


30 g de méthyl-5 hexène-5 ol-2, nous ont conduit à 20 g de triméthyl-2,2,5 tétrahydrofuranne ; Rdt = 67 %.

Liquide, $Eb_{760} = 101-102^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,4015$; $d_4^{25} = 0,8119$;
R.M. Calc. 33,96 ; Obs. 34,20.

En accord avec MARONI et coll. (36).

2° - Tétraméthyl-2,2,5,6 tétrahydropyranne $C_9H_{18}O$.



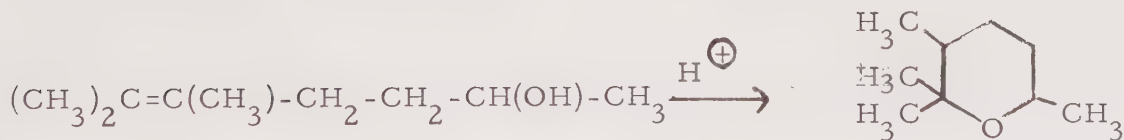
30 g de diméthyl-3,6 heptène-5 ol-2 nous ont conduit à 25 g de tétraméthyl-2,2,5,6 tétrahydropyranne ; Rdt = 83 %.

Liquide, $Eb_{18} = 44-45^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,4261$; $d_4^{25} = 0,8433$;
R.M. Calc. 43,20 ; Obs. 43,22.

Analyse $C_9H_{18}O$: Calc. % :	C	75,99	H	12,76
	Tr.	: 75,96		12,56.

Par chromatographie en phase gazeuse sur colonne Apiezon L à 130° , nous avons obtenu deux pics qui, dans l'ordre croissant des temps de rétention (8 mn et 9 mn), ont des pourcentages relatifs de 49,8 % et de 50,2 %, correspondant probablement aux isomères cis et trans. Nous n'avons pas essayé de les isoler.

3° - Tétraméthyl-2,2,3,6 tétrahydropyranne $C_9H_{18}O$.

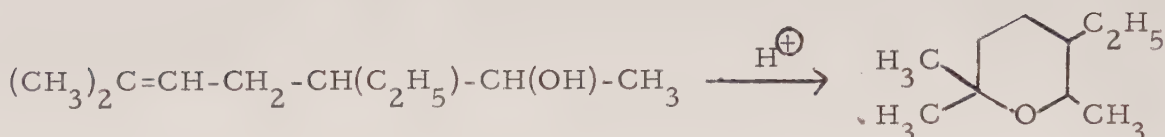


46 g de diméthyl-5,6 heptène-5 ol-2 nous ont conduit à 35 g de tétraméthyl-2,2,3,6 tétrahydropyranne ; Rdt = 76 %.

Liquide, $Eb_{25} = 52-53^\circ$; $Eb_{48} = 65^\circ$; $n_D^{25} = 1,4238$;
 $d_4^{25} = 0,8402$; R.M. Calc. 43,20 ; Obs. 43,20.

Analyse $C_9H_{18}O$: Calc. % : C 75,99 H 12,76
 Tr. : 75,95 12,80.

4° - Ethyl-5 triméthyl-2,2,6 tétrahydropyranne $C_{10}H_{20}O$.



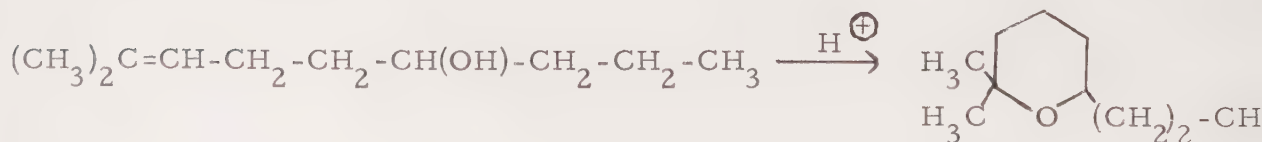
21 g d'éthyl-3 méthyl-6 heptène-5 ol-2 nous ont conduit à
 18 g d'éthyl-5 triméthyl-2,2,6 tétrahydropyranne ; Rdt = 86 %.

Liquide, $Eb_{14} = 55-56^\circ$; $Eb_{10} = 50-51^\circ$; $n_D^{25} = 1,4315$;
 $d_4^{25} = 0,8501$; R.M. Calc. 47,82 ; Obs. 47,63.

Analyse $C_{10}H_{20}O$: Calc. % : C 76,86 H 12,90
 Tr. : 76,79 12,85.

Par chromatographie en phase gazeuse sur colonne Apiezon L,
 à 130° , nous avons obtenu deux pics qui, dans l'ordre croissant des temps
 de rétention (15 mn et 16 mn), ont des pourcentages relatifs de 56,1 % et
 de 43,9 %, correspondant probablement aux isomères cis et trans .
 Nous n'avons pas essayé de les isoler.

5° - Diméthyl-2,2 propyl-6 tétrahydropyranne $C_{10}H_{20}O$

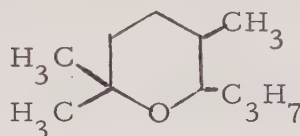


34 g de méthyl-8 nonène-7 ol-4 nous ont conduit à 26 g de
 diméthyl-2,2 propyl-6 tétrahydropyranne ; Rdt = 77 %.

Liquide, $Eb_{15} = 59-63^{\circ}$; $Eb_{27} = 72^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,4271$;
 $d_4^{25} = 0,8403$; R.M. Calc. 47,82 ; Obs. 47,75.

Analyse $C_{10}H_{20}O$: Calc. % : C 76,86 H 12,90
 Tr. : 76,97 12,91.

6° - Propyl-6 triméthyl-2,2,5 tétrahydropyranne $C_{11}H_{22}O$.



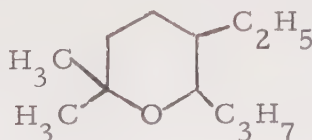
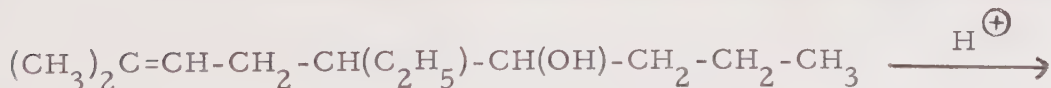
24 g de diméthyl-5,8 nonène-7 ol-4 nous ont conduit à 18,5 g de propyl-6 triméthyl-2,2,5 tétrahydropyranne ; Rdt = 77 %.

Liquide, $Eb_{16} = 68^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,4311$; $d_4^{25} = 0,8395$;
 R.M. Calc. 52,44 ; Obs. 52,52.

Analyse $C_{11}H_{22}O$: Calc. % : C 77,58 H 13,02
 Tr. : 77,40 12,96.

Par chromatographie en phase gazeuse sur colonne Apiezon L, à 130° , nous avons obtenu deux pics qui, dans l'ordre croissant des temps de rétention (20 mn et 25 mn), ont des pourcentages relatifs de 56,7 % et de 43,3 %, correspondant probablement aux isomères cis et trans. Nous n'avons pas essayé de les isoler.

7° - Diméthyl-2,2 éthyl-5 propyl-6 tétrahydropyranne $C_{12}H_{24}O$.



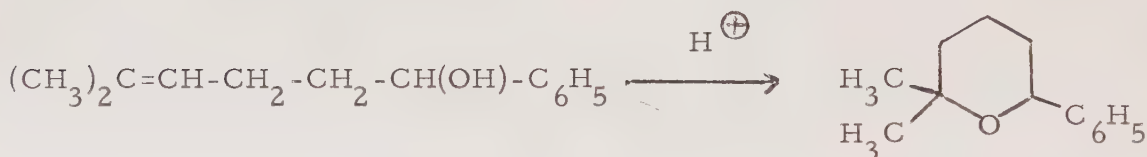
38g d'éthyl-5 méthyl-8 nonène-7 ol-4 nous ont conduit à 28 g de diméthyl-2,2 éthyl-5 propyl-6 tétrahydropyranne ; Rdt = 74 %.

Liquide, $Eb_{23} = 95-100^\circ$; $Eb_{22} = 94^\circ$; $n_D^{25} = 1,4370$; $d_4^{25} = 0,8487$; R.M. Calc. 57,06 ; Obs. 56,89.

Analyse $C_{12}H_{24}O$: Calc. % : C 78,19 H 13,13
Tr. : 78,59 13,15.

Par chromatographie en phase gazeuse sur colonne Apiezon L à 140° , nous avons obtenu deux pics qui, dans l'ordre croissant des temps de rétention (25 mn et 28 mn), ont des pourcentages relatifs de 53 % et de 47 %, correspondant probablement aux isomères cis et trans. Nous n'avons pas essayé de les isoler.

8° - Diméthyl-2,2 phényl-6 tétrahydropyranne $C_{13}H_{18}O$



36 g de méthyl-5 phényl-1 hexène-4 ol-1 nous ont conduit à 22 g de diméthyl-2,2 phényl-6 tétrahydropyranne qui ont été isolés par distillation à la colonne à bande tournante ; Rdt = 61 %.

Liquide, $Eb_{17} = 125-128^\circ$; $Eb_{1,5} = 85-86^\circ$; $n_D^{25} = 1,5100$; $d_4^{25} = 0,9678$; R.M. Calc. 58,08 ; Obs. 58,80.

Nous avons remarqué que ce composé tétrahydropyrannique avait tendance à se dégrader si l'on ne prend pas soin de le distiller sous une pression aussi faible que possible.

Analyse $C_{13}H_{18}O$: Calc. % : C 82,06 H 9,54
Tr. : 81,96 9,55.

Remarque - Il n'a pas été possible d'obtenir le méthyl-2 phényl-6 tétrahydropyranne à partir du phényl-1 hexène-4 ol-1 par traitement par l'acide sulfurique à 25 %. Et lorsque l'alcool a été traité par l'acide sulfurique à 30 %, nous avons obtenu le phényl-1 hexadiène-1,4 comme il est décrit dans la troisième partie (page 88).

Etude spectrale infrarouge.

Nous avons reproduit les spectres infrarouges des :

- tétraméthyl-2,2,5,6 tétrahydropyranne (spectre n° 7, page 100)
- diméthyl-2,2 éthyl-5 propyl-6 tétrahydropyranne (spectre n° 8, page 100).
- diméthyl-2,2 phényl-6 tétrahydropyranne (spectre n° 9, page 100).

Sur ces spectres, nous relevons les bandes caractéristiques :

- des vibrations de valence C-H :

2970 - 2880 cm^{-1} FF (7), 2960-2870 cm^{-1} FF (8), 2980 -
2860 cm^{-1} FF (9).

- des vibrations de déformation C-H dans les groupements CH_2 , CH_3 :

1460 cm^{-1} F et 1380 cm^{-1} FF (7)

1470 cm^{-1} F et 1385 cm^{-1} F (8)

1455 cm^{-1} F et 1380 cm^{-1} F (9).

- des vibrations de la structure tétrahydropyrannique :

1065 cm^{-1} F, 1090 cm^{-1} FF, 1125 cm^{-1} F, 1160 cm^{-1} F,
1180 cm^{-1} M et 1240 cm^{-1} FF (7),

1070 cm^{-1} F, 1110 cm^{-1} F, 1130 cm^{-1} M, 1170 cm^{-1} M et
1230 cm^{-1} F (8),

1050 cm^{-1} FF, 1095 cm^{-1} F, 1140 cm^{-1} f, 1160 cm^{-1} M et
1220 cm^{-1} FF (9).

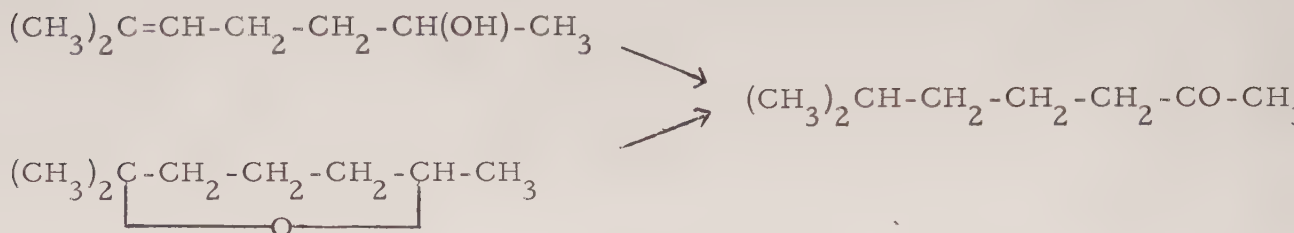
Sur le spectre n° 9, nous notons de plus, les absorptions dues :

- aux vibrations de valence $=\text{CH}$ à 3030 cm^{-1} M,
- aux vibrations de valence $\text{C}=\text{C}$ à 1615 cm^{-1} f et 1500 cm^{-1} M,
- aux vibrations de déformation C-H d'un noyau benzénique monosubstitué
à 750 cm^{-1} F et 700 cm^{-1} FF.

DEUXIEME PARTIE.

ISOMERISATION D'ALCOOLS γ -ETHYLENIQUES ET
DE POLYALCOYLTETRAHYDROPYRANNES CORRESPONDANTS
EN CETONES SATUREES.

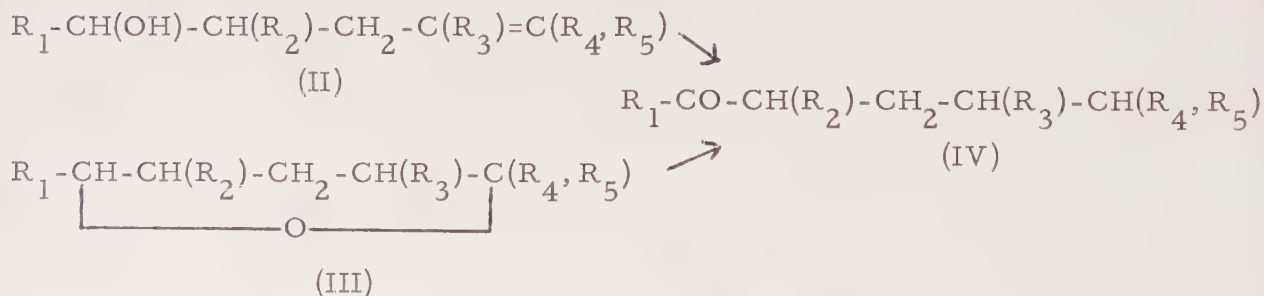
Ces auteurs étendirent la réaction en série aliphatique en isomérisant le méthyl-6 heptène-5 ol-2 en méthyl-6 heptanone-2 et constatèrent aussi que le triméthyl-2,2,6 tétrahydropyranne, isomère cyclique du méthyl-6 heptène-5 ol-2, conduisait également, lorsqu'il est traité dans les mêmes conditions, à la méthyl-6 heptanone-2 :



RESULTATS OBTENUS

Nous avons étudié le comportement des alcools γ -éthyléniques (II) et des polyalcoyltétrahydropyrannes (III) ou furannes correspondants en présence d'acide polyphosphorique en fonction de :

- l'encombrement de la double liaison
- la nature du groupement voisin de la fonction alcool
- la substitution et l'ordre de l'hétérocycle oxygéné.



En série aliphatique, nous avons observé, dans la plupart des cas, leur isomérisation en cétones saturées (IV).

Le tableau, ci-après, résume nos résultats.

Alcool γ -éthylénique (II) $R_1 - CH(OH) - CH(R_2) - CH_2 - C(R_3) = C(R_4, R_5)$	Cétone ali phatique obtenue (IV) $R_1 - CO - CH(R_2) - CH_2 - CH(R_3) - CH(R_4, R_5)$		Rdt en autres produits
	Rdt à partir de (II)	Rdt à partir de (III)	
$CH_3 - CH(OH) - CH_2 - CH_2 - C(CH_3) = CH_2$	0 %	0 %	24 % di- méthyl-2, 6 T. H. P.
$CH_3 - CH(OH) - CH_2 - CH_2 - CH = CH - CH_3$	0 %		
$CH_3 - CH(OH) - CH_2 - CH_2 - C(CH_3) = C(CH_3)_2$	54 %	46 %	
$CH_3 - CH(OH) - CH(CH_3) - CH_2 - CH = C(CH_3)_2$	53 %	53 %	44 % méthyl-1- phényl-1 cyclo- pentène 51 % d'un mé- lange d'hydro- carbures en $C_{13}H_{16}$.
$CH_3 - CH(OH) - CH(C_2H_5) - CH_2 - CH = C(CH_3)_2$	53 %	57 %	
$C_3H_7 - CH(OH) - CH_2 - CH_2 - CH = C(CH_3)_2$	75 %	71 %	
$C_3H_7 - CH(OH) - CH(CH_3) - CH_2 - CH = C(CH_3)_2$	57 %	77 %	
$C_3H_7 - CH(OH) - CH(C_2H_5) - CH_2 - CH = C(CH_3)_2$	70 %	70 %	
$C_6H_5 - CH(OH) - CH_2 - CH_2 - CH = CH - CH_3$	0 %		
$C_6H_5 - CH(OH) - CH_2 - CH_2 - CH = C(CH_3)_2$	0 %	0 %	

Il ressort de l'examen de ce tableau que la réaction que nous étudions n'est pas absolument générale.

Nous remarquons en particulier que :

1° - si $R_4 = R_5 = H$, seules des résines sont obtenues.

2° - si R_4 ou $R_5 = H$, l'alcool s'isomérise uniquement en poly-alcoyltétrahydropyranne correspondant.

3° - si $R_1 = C_6H_5$, une cyclodéshydratation, étudiée dans la troisième partie, intervient (voir page 77).

Lorsque l'isomérisation se produit, on constate que si $R_2 \neq H$, le rendement de la réaction d'isomérisation est plus élevé pour les tétrahydropyrannes que pour les alcools. Ceci provient d'une facilité accrue de déshydratation en diènes (et polymères) de ces alcools α -substitués.

MECANISME REACTIONNEL.

Plusieurs mécanismes furent proposés par COLONGE et BRUNIE (59).

L'un d'eux envisage une migration de la double liaison des alcools γ -éthyléniques, conduisant de proche en proche, à la forme énolique de la cétone saturée.

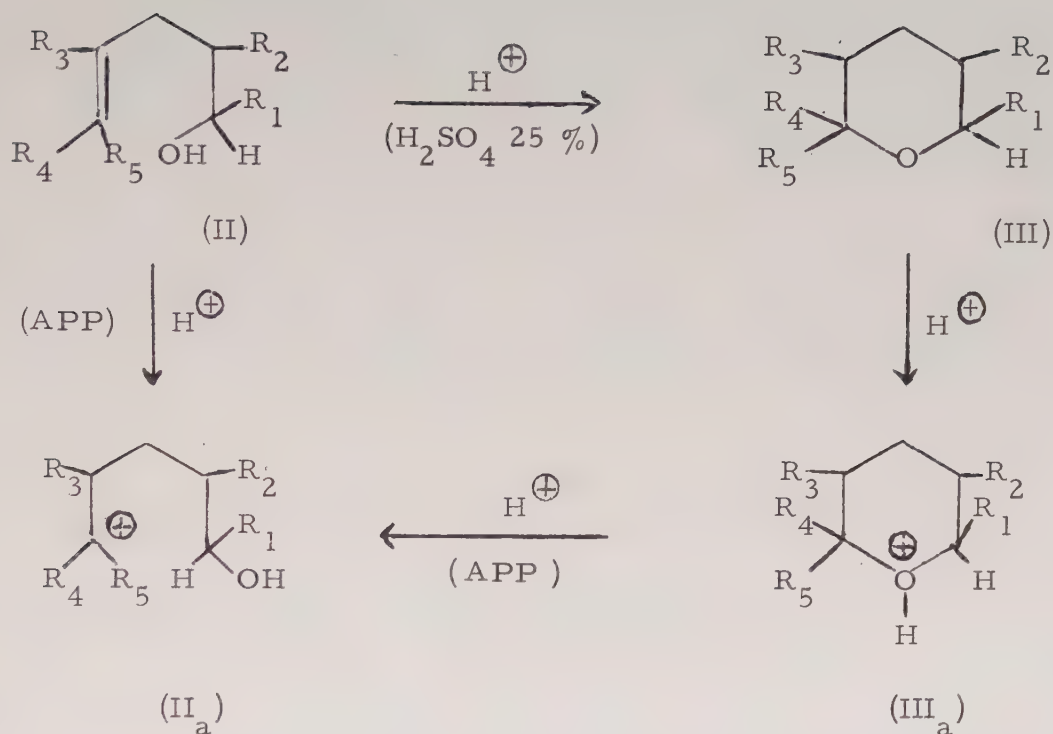
Un second mécanisme suppose une isomérisation préalable des alcools γ -éthyléniques en composés tétrahydropyranniques correspondants.

En fait, il nous semble que le mécanisme le plus probable soit celui qui fait intervenir une migration intramoléculaire d'un ion hydrure.

Nous distinguerons dans ce mécanisme deux étapes :

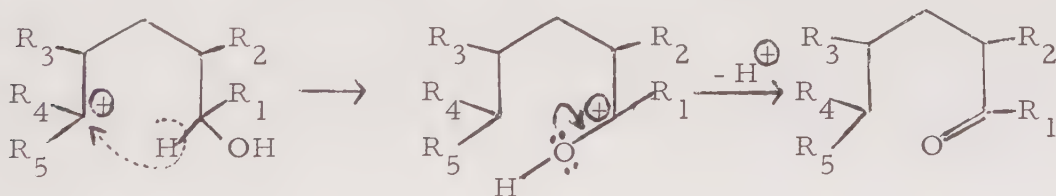
Première étape :

Formation d'un carbocation (II_a) par attaque d'un proton. Ce carbocation est le même pour l'alcool ou pour le composé tétrahydropyrannique (III) :



Deuxième étape :

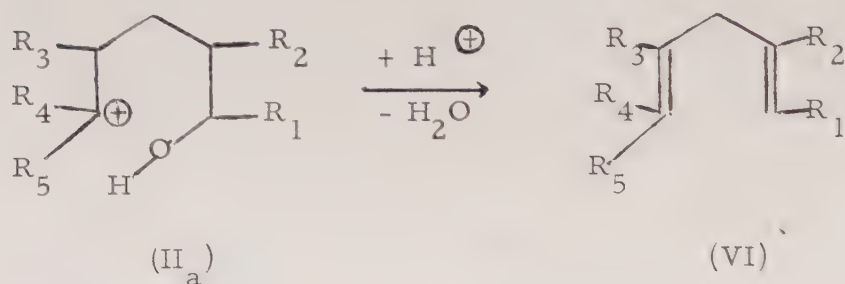
Migration intramoléculaire de l'ion hydrure porté par le même carbone que le radical R₁, conduisant à l'acide conjugué de la cétone qui, par perte d'un proton, donne la cétone saturée :



Influence de R₁ :

1° - Lorsque R₁ a un effet inductif répulsif : (groupements CH₃, n-C₃H₇), la liaison C-H est plus lâche, et l'est d'autant plus que l'effet inductif de R₁ est plus grand, et la formation de l'ion hydrure est favorisée.

2° - Lorsque R_1 a un effet inductif attractif (groupement C_6H_5) : la formation de l'ion hydrure devient plus difficile. Le carbocation (II_a) est attaqué par un second proton et conduit, après perte d'une molécule d'eau, au diène (VI) :



La formation du diène (VI) est mise en évidence dans la troisième partie.

Influence de R_4 (ou R_5) :

Lorsque R_4 (ou R_5) = H : la réaction évolue vers la formation du composé tétrahydropyrannique car le carbocation secondaire (II_a) est moins stable que l'ion oxonium (III_a).

En conclusion :

- l'encombrement de la double liaison ne provoque pas de variations sensibles sur les rendements de l'isomérisation.
- la présence d'un carbone tertiaire en α de la fonction alcool diminue le rendement de cette isomérisation.
- la nature du groupement voisin de la fonction alcool influe sur l'évolution de la réaction par son effet inductif.
- la présence de l'enchaînement $(R_4, R_5)C = \overset{!}{C}$ - est indispensable pour l'obtention de l'isomérisation.

PARTIE EXPERIMENTALE .

Nous avons isomérisé certains alcools γ -éthyléniques et les polyalcoyltétrahydropyrannes correspondants en cétones saturées en les chauffant en présence d'acide polyphosphorique.

La structure de ces cétones est établie par comparaison avec les cétones obtenues par hydrogénation sélective des cétones γ -éthyléniques.

Les cétones que nous avons obtenues sont des liquides à odeur très agréable.

MODES OPERATOIRES GENERAUX.

1° - Réaction d'isomérisation.

L'acide polyphosphorique est préparé en chauffant pendant 1 h 30, au bain-marie bouillant, un mélange d'acide orthophosphorique pur à 85 % et d'anhydride phosphorique (3 cm³ d'acide orthophosphorique et 2,5 g d'anhydride phosphorique par gramme d'alcool mis en réaction).

On ajoute ensuite l'alcool γ -éthylénique. Une coloration brune apparaît rapidement et on poursuit le chauffage pendant 2 heures.

Après refroidissement, on hydrolyse sur glace et on neutralise la plus grande partie de l'acidité par le carbonate de sodium pur. On extrait la phase organique à l'éther.

Les couches étherées sont réunies, lavées jusqu'à neutralité et séchées sur sulfate de sodium.

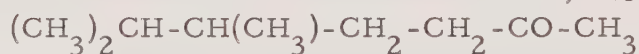
Après évaporation de l'éther, la cétone est isolée par distillation fractionnée. De façon générale, la première distillation conduit à un composé légèrement jaune et il reste un résidu goudronneux relativement important.

2° - Preuve de structure.

Nous avons hydrogéné sélectivement les cétones γ -éthyléniques en solution dans l'alcool absolu sur charbon palladié à 10 % en opérant à température ordinaire et sous une pression de 10 kg d'hydrogène. Nous avons constaté, en effet, que sous pression ordinaire l'hydrogénation est lente et incomplète.

RESULTATS EXPERIMENTAUX.

1° - Diméthyl-5, 6 heptanone-2 $C_9H_{18}O$



a) Isomérisation du tétraméthyl-2, 2, 3, 6 tétrahydropyranne.

24 g de tétraméthyl-2, 2, 3, 6 tétrahydropyranne nous ont conduit à 11 g de cétone ; Rdt = 46 %.

Liquide incolore, $Eb_{27} = 84-85^\circ$; $n_D^{25} = 1,4243$; $d_4^{25} = 0,8372$;
R.M. Calc. 43,77 ; Obs. 43,20.

Analyse $C_9H_{18}O$: Calc. % :	C 75,99	H 12,76
Tr. :	76,26	12,60.

Semicarbazone - Cristaux blancs (alcool), $F = 146^\circ$.

Analyse $C_{10}H_{21}ON_3$: Calc. % : N 21,08 ; Tr. % : 21,04.

b) Isomérisation du diméthyl-5, 6 heptène-5 ol-2 :

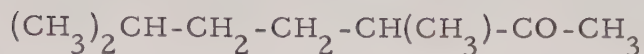
35 g de diméthyl-5, 6 heptène-5 ol-2 nous ont conduit à 19 g de cétone ; Rdt = 54 %.

Liquide incolore, $Eb_{30} = 86-89^\circ$; $n_D^{25} = 1,4230$; $d_4^{25} = 0,8338$;
R.M. Calc. 43,77 ; Obs. 43,43.

Semicarbazone - Cristaux blancs (alcool), F = 146°.

En accord avec TEISSEIRE (19).

2° - Diméthyl-3, 6 heptanone-2 $C_9H_{18}O$.



a) Isomérisation du tétraméthyl-2, 2, 5, 6 tétrahydropyranne.

20 g de tétraméthyl-2, 2, 5, 6 tétrahydropyranne nous ont conduit à 10,5 g de cétone ; Rdt = 53 %.

Liquide incolore, $Eb_{17} = 66-67^\circ$; $n_D^{25} = 1,4180$; $d_4^{25} = 0,8192$; R.M. Calc. 43,77 ; Obs. 43,75.

Analyse $C_9H_{18}O$:	Calc. % :	C 75,99	H 12,76
	Tr. :	76,04	12,74.

Le spectre I.R. de cette cétone est reproduit page 102 (spectre n° 10).

Semicarbazone - Cristaux blancs (alcool), F = 82-83°.

Analyse $C_{10}H_{21}ON_3$: Calc. % : N 21,08 ; Tr. % : 21,05.

b) Isomérisation du diméthyl-3, 6 heptène-5 ol-2.

17 g de diméthyl-3, 6 heptène-5 ol-2 nous ont conduit à 9 g de cétone ; Rdt = 53 %.

Liquide incolore, $Eb_{31} = 77-79^\circ$; $Eb_{15} = 64-65^\circ$; $n_D^{25} = 1,4190$; $d_4^{25} = 0,8212$; R.M. Calc. 43,77 ; Obs. 43,74.

Semicarbazone - Cristaux blancs (alcool) ; F = 83°.

c) Hydrogénation de la diméthyl-3, 6 heptène-5 one-2.

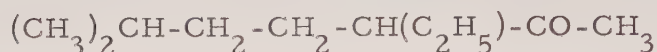
20 g de diméthyl-3, 6 heptène-5 one-2 ont été hydrogénés en présence de 1 g de charbon palladié dans l'alcool absolu. Nous avons obtenu 17 g de diméthyl-3, 6 heptanone-2 ; Rdt = 85 %.

Liquide incolore, $Eb_{14} = 63-64^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,4203$; $d_4^{25} = 0,8203$;
R. M. Calc. 43,77 ; Obs. 43,89.

Analyse	$C_9H_{18}O$	: Calc. % :	C	75,99	H	12,76
		Tr.	:	76,01		12,88.

Semicarbazone - Cristaux blancs (alcool), $F = 83^{\circ}$.

3° - Ethyl-3 méthyl-6 heptanone-2 $C_{10}H_{20}O$



a) Isomérisation de l'éthyl-3 triméthyl-2, 6, 6 tétrahydropyranne.

14 g d'éthyl-3 triméthyl-2, 6, 6 tétrahydropyranne nous ont conduit à 8 g de cétone ; Rdt = 57 %.

Liquide incolore, $Eb_{12} = 70-71^{\circ}$; $Eb_{10} = 69-70^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,4217$;
 $d_4^{25} = 0,8187$; R. M. Calc. 48,39 ; Obs. 48,47.

Analyse	$C_{10}H_{20}O$	: Calc. % :	C	76,86	H	12,90
		Tr.	:	76,82		12,99.

Semicarbazone - Cristaux blancs (alcool), $F = 108^{\circ}$.

Analyse	$C_{11}H_{23}ON_3$	: Calc. % :	C	61,93	H	10,86	N	19,70
		Tr.	:	61,68		10,75		19,68.

b) Isomérisation de l'éthyl-3 méthyl-6 heptène-5 ol-2 :

18 g d'éthyl-3 méthyl-6 heptène-5 ol-2 nous ont conduit à 9,5 g de cétone ; Rdt = 53 %.

Liquide incolore, $Eb_{21} = 83-84^{\circ}$; $Eb_{10} = 68-69^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,4220$;
 $d_4^{25} = 0,8217$; R. M. Calc. 48,39 ; Obs. 48,32.

Semicarbazone - Cristaux blancs (alcool), $F = 107^{\circ}$.

c) Hydrogénation de l'éthyl-3 méthyl-6 heptène-5 one-2

23 g d'éthyl-3 méthyl-6 heptène-5 one-2 ont été hydrogénés en présence de 1 g de charbon palladié dans l'alcool absolu. Nous avons obtenu 20 g d'éthyl-3 méthyl-6 heptanone-2 ; Rdt = 87 %.

Liquide incolore, $Eb_{12} = 71-72^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,4215$; $d_4^{25} = 0,8195$;
R.M. Calc. 48,39 ; Obs. 48,40.

Analyse	$C_{10}H_{20}O$	: Calc. % :	C	76,86	H	12,90
		Tr.	:	76,95		12,98.

Semicarbazone - Cristaux blancs (alcool) ; F = 107-108°.

Analyse	$C_{11}H_{23}ON_3$	: Calc. % :	C	61,93	H	10,87	N	19,70
		Tr.	:	61,74		10,70		19,79.

Les spectres infrarouges des semicarbazones, obtenues par la première et la 3ème méthodes, sont superposables.

LACEY (60) donne : $Eb_{11} = 70-72^{\circ}$; $n_D^{20} = 1,4230$. Semi-carbazone, F = 87° (méthanol).

4° - Méthyl-8 nonanone-4 $C_{10}H_{20}O$.



a) Isomérisation du diméthyl-2,2 propyl-6 tétrahydropyranne.

21 g de diméthyl-2,2 propyl-6 tétrahydropyranne nous ont conduit à 15 g de cétone ; Rdt = 71 %.

Liquide incolore, $Eb_{37} = 103-106^{\circ}$; $Eb_{24} = 95^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,4200$;
 $d_4^{25} = 0,8182$; R.M. Calc. 48,39 ; Obs. 48,33.

Analyse	$C_{10}H_{20}O$	: Calc. % :	C	76,86	H	12,90
		Tr.	:	77,01		12,94.

Semicarbazone - Cristaux blancs (alcool), F = 82°.

Analyse	$C_{11}H_{23}ON_3$	: Calc. % :	C	61,93	H	10,87	N	19,70
		Tr.	:	62,14		10,63		19,71.

b) Isomérisation du méthyl-8 nonène-7 ol-4 :

30 g de méthyl-8 nonène-7 ol-4 nous ont conduit à 22,5 g de cétone ; Rdt = 75 %.

Liquide incolore, $Eb_{27} = 98-100^{\circ}$; $Eb_{22} = 96^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,4200$; $d_4^{25} = 0,8181$; R.M. Calc. 48,39 ; Obs. 48,34.

Semicarbazone - Cristaux blancs (alcool) ; F = 83° .

c) Hydrogénation de la méthyl-8 nonène-7 one-4 :

15,5 g de méthyl-8 nonène-7 one-4 ont été hydrogénés en présence de 0,5 g de charbon palladié dans l'alcool absolu.

Nous avons obtenu 13 g de méthyl-8 nonanone-4 ; Rdt = 84 %.

Liquide incolore ; $Eb_{17} = 87-88^{\circ}$; $Eb_{19} = 90^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,4210$; $d_4^{25} = 0,8204$; R.M. Calc. 48,39 ; Obs. 48,30.

Analyse $C_{10}H_{20}O$:	Calc. % :	C	76,86	H	12,90
	Tr.	:	76,95		12,83.

Semicarbazone - Cristaux blancs (alcool) ; F = 83° .

Analyse $C_{11}H_{23}ON_3$:	Calc. % :	C	61,93	H	10,87	N	19,70
	Tr.	:	61,92		10,82		19,71.

PARRY (47) donne : $Eb_{765} = 182-186^{\circ}$; semicarbazone, F = 145° .

5° - Diméthyl-5,8 nonanone-4 $C_{11}H_{22}O$.



a) Isomérisation du propyl-6 triméthyl-2,2,5 tétrahydropyranne :

17 g de propyl-6 triméthyl-2,2,5 tétrahydropyranne nous ont conduit à 13 g de cétone ; Rdt = 77 %.

Liquide incolore, $Eb_{18} = 92-95^{\circ}$; $Eb_{23} = 103^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,4295$; $d_4^{25} = 0,8142$; R.M. Calc. 53,01 ; Obs. 53,97.

Analyse $C_{11}H_{22}O$: Calc. % : C 77,58 H 13,02
Tr. : 77,55 12,78.

La semicarbazone n'a pas été obtenue, tandis que la dinitro-2,4 phénylhydrazone est une huile que nous n'avons pas pu recristalliser.

b) Isomérisation du diméthyl-5,8 nonène-7 ol-4 :

28 g de diméthyl-5,8 nonène-7 ol-4 nous ont conduit à 16 g de cétone ; Rdt = 57 %.

Liquide incolore, $Eb_{19} = 93 - 98^\circ$; $n_D^{25} = 1,4268$; $d_4^{25} = 0,8166$;
R.M. Calc. 53,01 ; Obs. 53,52.

c) Hydrogénation de la diméthyl-5,8 nonène-7 one-4.

17 g de diméthyl-5,8 nonène-7 one-4 ont été hydrogénés en présence de 1 g de charbon palladié dans l'alcool absolu. Nous avons obtenu 15 g de diméthyl-5,8 nonanone-4 ; Rdt = 88 %.

Liquide incolore ; $Eb_{15} = 88-89^\circ$; $n_D^{25} = 1,4232$; $d_4^{25} = 0,8145$;
R.M. Calc. 53,01 ; Obs. 53,26.

Analyse $C_{11}H_{22}O$: Calc. % : C 77,58 H 13,02
Tr. : 77,60 13,24.

6° - Ethyl-5 méthyl-8 nonanone-4 $C_{12}H_{24}O$.



a) Isomérisation du diméthyl-2,2 éthyl-5 propyl-6 tétrahydropyranne.

10 g de diméthyl-2,2 éthyl-5 propyl-6 tétrahydropyranne nous ont conduit à 7 g de cétone ; Rdt = 70 %.

Liquide incolore, $Eb_{22} = 101-105^\circ$; $Eb_{29} = 114^\circ$; $n_D^{25} = 1,4270$;
 $d_4^{25} = 0,8210$; R.M. Calc. 57,63 ; Obs. 57,64.

Analyse $C_{12}H_{24}O$: Calc. % : C 78,19 H 13,13
Tr. : 78,38 13,03.

Le spectre infrarouge de la cétone obtenue est reproduit page 102 (spectre n° 11).

La semicarbazone n'a pas été obtenue, tandis que la dinitro-2,4 phényl-hydrazone est une huile que nous n'avons pas pu recristalliser.

b) Isomérisation de l'éthyl-5 méthyl-8 nonène-7 ol-4 :

36 g d'éthyl-5 méthyl-8 nonène-7 ol-4 nous ont conduit à 25 g de cétone ; Rdt = 69 %.

Liquide incolore , $E_{b_{23}} = 103-104^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,4270$; $d_4^{25} = 0,8212$; R.M. Calc. 57,63 ; Obs. 57,62.

c) Hydrogénation de l'éthyl-5 méthyl-8 nonène-7 one-4 :

18 g d'éthyl-5 méthyl-8 nonène-7 one-4 ont été hydrogénés en présence de 1 g de charbon palladié dans l'alcool absolu . Nous avons obtenu 15 g d'éthyl-5 méthyl-8 nonanone-4 ; Rdt = 83 %.

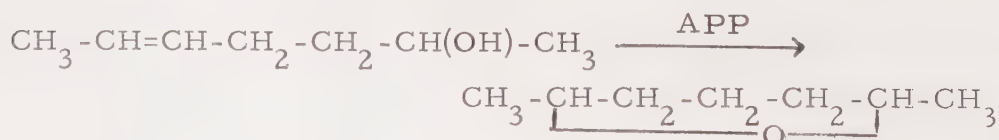
Liquide incolore, $E_{b_{13}} = 96-97^{\circ}$; $E_{b_{10}} = 93^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,4270$; $d_4^{25} = 0,8229$; R.M. Calc. 57,63 ; Obs. 57,50.

Analyse $C_{12}H_{24}O$: Calc. % : C 78,19 H 13,13
Tr. : 78,12 12,90.

Cas particuliers :

a) Le méthyl-5 hexène-5 ol-2 et son isomère cyclique, le triméthyl-2,2,5 tétrahydrofuranne, nous ont conduit en les traitant par l'acide polyphosphorique à un résidu résineux.

b) L'heptène-5 ol-2 , traité par l'acide polyphosphorique, conduit au diméthyl-2,6 tétrahydropyranne :



50 g d'heptène-5 ol-2 nous ont conduit à 12 g de diméthyl-2,6 tétrahydropyranne et à un résidu goudronneux important ; Rdt = 24 %.

Liquide incolore, $E_{b_{760}} = 115-116^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,4200$; $d_4^{25} = 0,8381$;
R.M. Calc. 33,96 ; Obs. 34,47.

Ces constantes sont en accord avec celles que donnent COLONGE et LASFARGUES (45).

c) Le phényl-1 hexène-4 ol-1 conduit, par déshydratation , à un hydrocarbure de formule brute $C_{12}H_{14}$.

Le méthyl-5 phényl-1 hexène-4 ol-1 conduit à un hydrocarbure de formule brute $C_{13}H_{16}$.

Ces cyclodéshydratations seront étudiées dans la troisième partie (page 77).

TROISIEME PARTIE.

CYCLODESHYDRATATION DE CETONES γ -ETHYLENIQUES
ET
D'ALCOOLS ARYLES γ -ETHYLENIQUES.

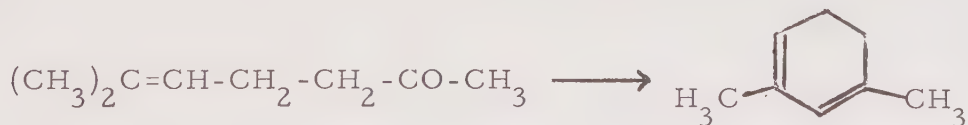
CHAPITRE I .

CYCLODESHYDRATATION DE CETONES γ -ETHYLENIQUES.

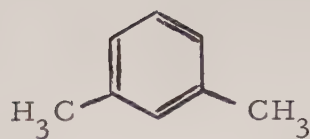
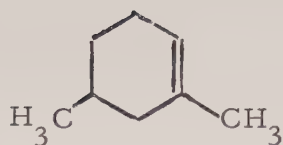
PARTIE THEORIQUE .

BIBLIOGRAPHIE -

VERLEY (62) , publiait en 1897 une étude de l'action de l'acide sulfurique à différentes concentrations sur la méthyl-6 heptène-5 one-2. Le plus intéressant de ses résultats fut obtenu avec l'acide sulfurique à 75 % avec lequel il obtenait un hydrocarbure auquel il assignait la formule du diméthyl-1, 3 cyclohexadiène-1, 3 :



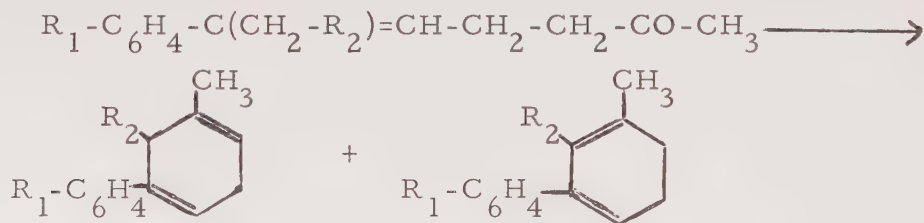
CROSSLEY et RENOUF (63) ainsi que WALLACH (64) utilisant, non seulement l'acide sulfurique mais aussi le chlorure de zinc et l'anhydride phosphorique, comme agents déshydratants, montrèrent que l'hydrocarbure obtenu par VERLEY était, en fait, un mélange de diméthyl-1, 5 cyclohexène et de métaxylène.



MEINWALD et GROSSMAN (65) confirmèrent ces résultats en effectuant diverses études de structure. Ils vérifièrent aussi que le chauffage du diméthyl-1,3 cyclohexadiène-1,3, en présence de chlorure de zinc anhydre, conduisait par dismutation au diméthyl-1,5 cyclohexène et au méta-xylène.

Récemment, THOMAS et STOLL (66), en décomposant la semi-carbazone de la méthyl-6 heptène-5 one-2 par de la vapeur d'eau et de l'acide chlorhydrique dilué obtinrent différents produits de cyclisation.

COLONGE et BRUNIE (13), en traitant des cétones γ -éthyléniques δ -arylées par l'acide bromhydrique, en solution hydroacétique ou par l'acide polyphosphorique, ont obtenu des composés hydrobiphényles :



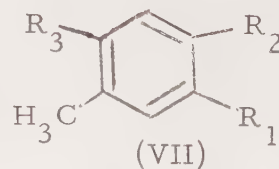
KAMENSKAYA (68) a réalisé la cyclisation de cétones par catalyse sur aluminosilicates. Il a obtenu un mélange très complexe dans lequel il a identifié des composés aromatiques.

RESULTATS OBTENUS.

Nous avons traité les cétones γ -éthyléniques (I) par l'acide polyphosphorique et nous avons obtenu un mélange d'hydrocarbures dans lequel nous avons identifié les dérivés benzéniques (VII) :



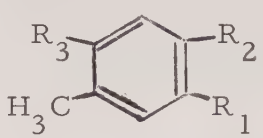
(I)



La présence du dérivé benzénique (VII) ne peut s'expliquer que s'il y a dismutation des composés cyclohexadiéniques formés par cyclo-déshydratation des cétones (I).

Par chromatographie en phase gazeuse, nous avons déterminé le pourcentage relatif du dérivé benzénique dans le mélange d'hydrocarbures.

Le tableau, ci-dessous, résume nos résultats expérimentaux :

Cétones γ -éthyléniques (I) $\begin{array}{ccccccc} R_1 & R_2 & & R_3 & CH_3 \\ & & & & \\ CO-CH-CH_2-C=C-CH_3 \end{array}$	Rdt % global de la réaction	Dérivés benzéniques (VII) 	% de (VII) dans le mélange d'hydro- carbures
$R_1 = CH_3, R_2 = R_3 = H$	28	$R_1 = CH_3, R_2 = R_3 = H$	89
$R_1 = R_2 = CH_3, R_3 = H$	54	$R_1 = R_2 = CH_3, R_3 = H$	49
$R_1 = R_3 = CH_3, R_2 = H$	44	$R_1 = R_3 = CH_3, R_2 = H$	63
$R_1 = CH_3, R_2 = C_2H_5, R_3 = H$	69	$R_1 = CH_3, R_2 = C_2H_5, R_3 = H$	48
$R_1 = n-C_3H_7, R_2 = R_3 = H$	63	$R_1 = n-C_3H_7, R_2 = R_3 = H$	73
$R_1 = C_6H_5, R_2 = R_3 = H$	73	$R_1 = C_6H_5, R_2 = R_3 = H$	41

L'examen de ce tableau montre que :

- si $R_1 = CH_3$ et $R_2 = R_3 = H$, le rendement global de la réaction est faible. On obtient, en effet, dans ce cas, des cyclohexadiènes peu substitués qui se polymérisent facilement.

- si $R_2 = R_3 = H$, le pourcentage de dérivé benzénique dans le mélange d'hydrocarbures est élevé. Ce pourcentage ne devrait

jamais dépasser 50 %. En effet, la dismutation des cyclohexadiènes conduit à un pourcentage de dérivés cyclohexéniques égal à celui du dérivé benzénique.

Cependant, les dérivés cyclohexéniques se polymérisent facilement dans le milieu réactionnel et conduisent à des goudrons dont nous avons observé la formation .

MECANISME REACTIONNEL.

Nous devons faire intervenir deux étapes successives , l'une pour la cyclodéshydratation, l'autre pour la dismutation.

1° - Cyclodéshydratation.

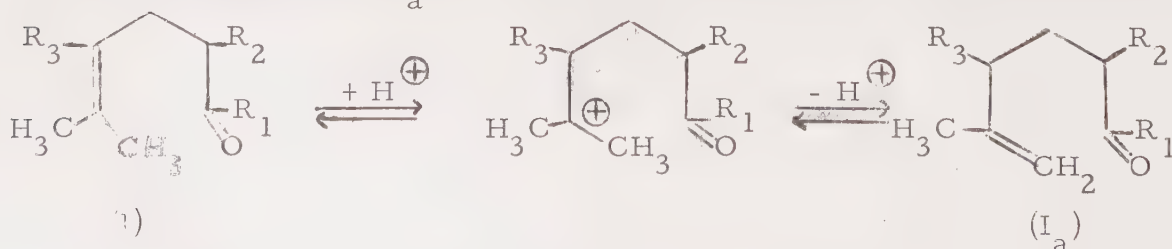
Le mécanisme de la cyclodéshydratation des cétones β - ou γ -arylées, proposé par BRADSHER (69) a été transposé par MEINWALD et GROSSMAN (65), puis par COLONGE et BRUNIE (13), à la cyclodéshydratation des cétones γ -éthyléniques.

Cependant, les groupements méthyle terminaux de la méthyl-6 heptène-5 one-2 n'ayant aucune aptitude particulière pour réagir avec le groupement carbonyle, MEINWALD et GROSSMAN (65) supposent qu'il y a isomérisation préalable en méthyl-6 heptène-6 one-2 :

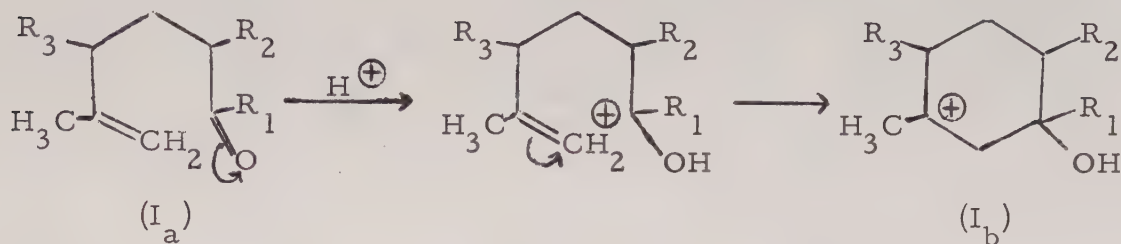


D'ailleurs COLONGE et BRUNIE (67) font une hypothèse identique pour les méthylcétones γ -éthyléniques δ -arylées δ -alcoylées. Appliqué aux cétones $\text{R}_1\text{-CO-CH(R}_2\text{)-CH}_2\text{-C(R}_3\text{)=C(CH}_3\text{)}_2$, le mécanisme de cyclodéshydratation serait le suivant ;

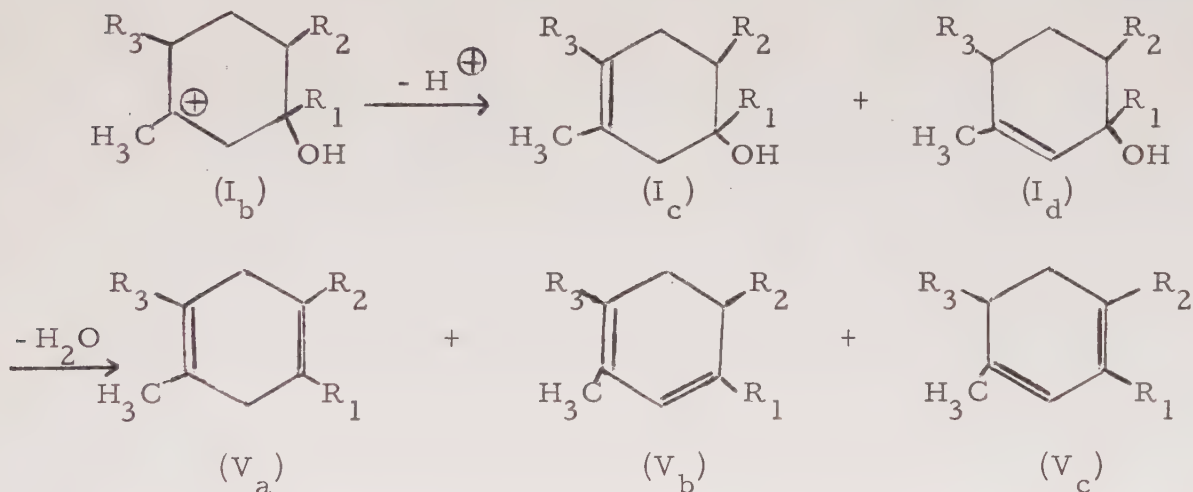
1ère étape : Isomérisation de la cétone γ -éthylénique (I) en cétone δ -éthylénique (I_a), par attaque d'un proton et perte d'un proton :



2ème étape : Formation de l'acide conjugué par protonation de la cétone et cyclisation sur la double liaison terminale conduisant au carbocation (I_b) :



3ème étape : Le carbocation (I_b) libère un proton et conduit aux deux cyclohexénols substitués (I_c) et (I_d) qui, se déshydratent pour donner le mélange de trois composés cyclohexadiéniques (V_a), (V_b) et (V_c) :



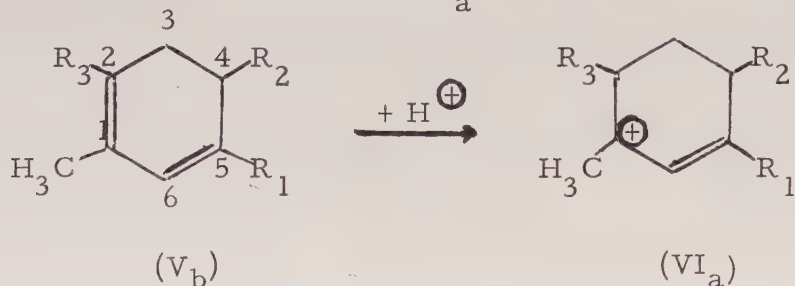
Le cyclohexénol (I_c) se forme probablement plus facilement que le cyclohexénol (I_d).

2° - Dismutation

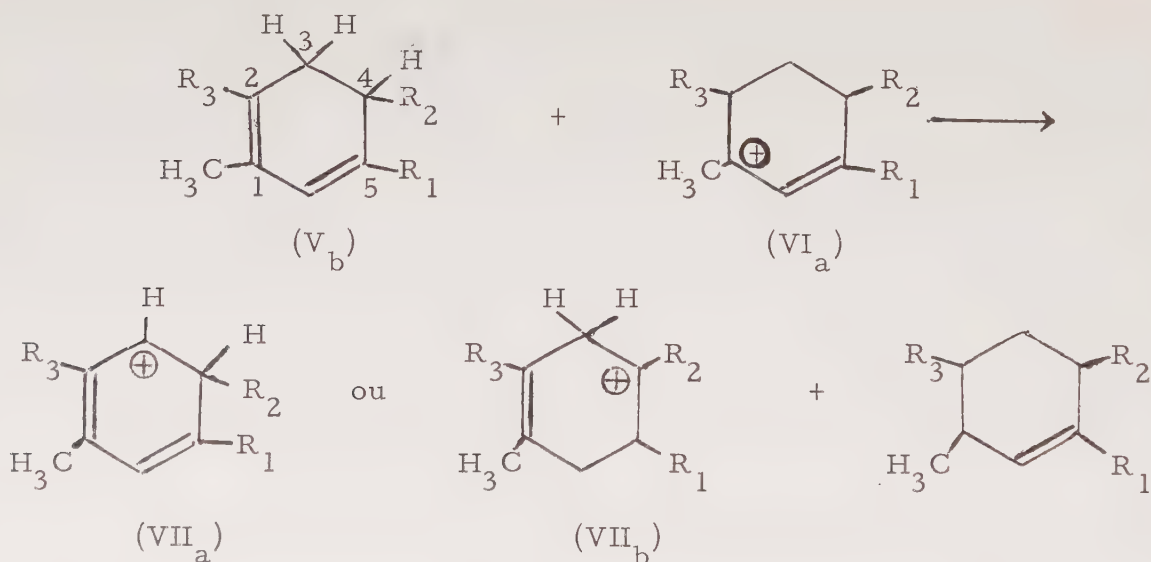
Récemment, DREUX et QUILLET (70) étudiant la dismutation des dérivés dihydronaphtaléniques en milieu acide, ont proposé un mécanisme réactionnel basé sur un transfert d'ion hydrure. Il nous semble que ce mécanisme soit aussi applicable à la dismutation des composés cyclohexadiéniques en milieu acide.

Appliqué à l'un des cyclohexadiènes (V_b), le mécanisme serait :

1ère étape : Attaque par un proton de l'une ou l'autre des deux doubles liaisons conduisant au carbocation (VI_a) :

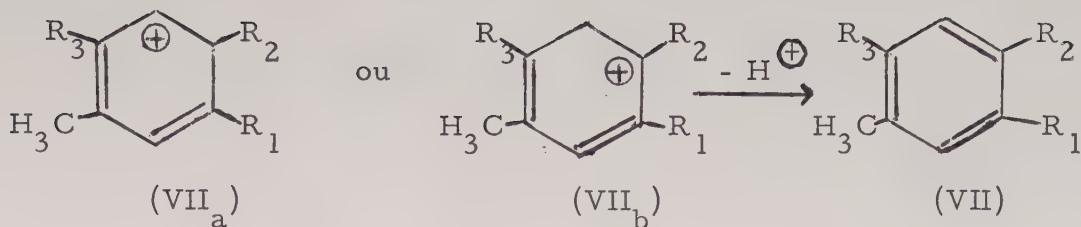


2ème étape : Transfert d'un ion hydrure (porté par le carbone n° 3 ou n° 4) du composé (V_b) sur le carbocation accepteur (VI_a), conduisant au dérivé cyclohexénique (VI) et aux carbocations (VII_a) et (VII_b) :



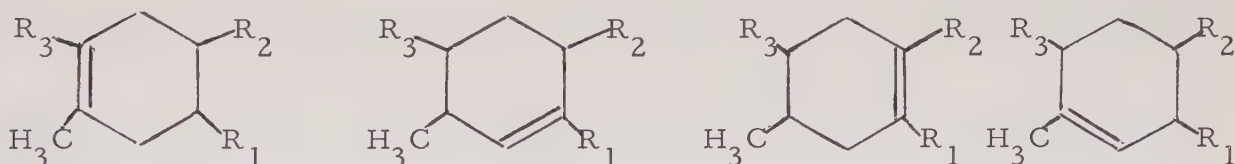
La libération d'un ion hydrure par le carbone n° 4 du carbocation (V_b) est fonction de la nature du groupement R_2 .

3ème étape : Le carbocation (VII_a) ou (VII_b) perd un proton et conduit au dérivé benzénique (VII) :

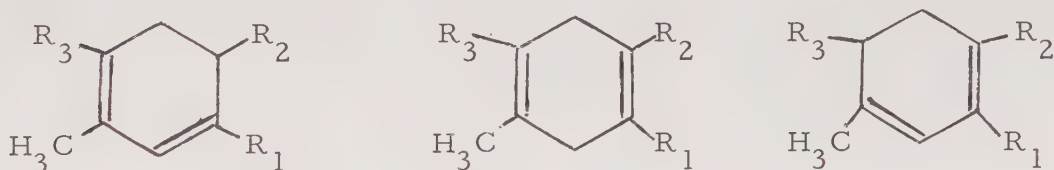


En conclusion, le mélange est constitué théoriquement par :

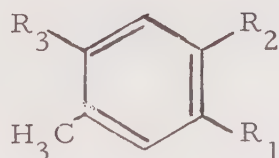
- 4 cyclohexènes isomères (sans tenir compte des stéréoisomères) :



- 3 cyclohexadiènes isomères (si la dismutation n'est pas complète) :



- 1 dérivé benzénique :



Seuls, les hydrocarbures aromatiques ont été isolés. Les structures des autres hydrocarbures sont actuellement étudiées et font l'objet des travaux en cours.

PARTIE EXPERIMENTALE.

Les cétones γ -éthyléniques ont été traitées par l'acide polyphosphorique suivant le même mode opératoire que nous avons utilisé pour isomériser les alcools γ -éthyléniques et les polyalcoyltétrahydropyrannes correspondants en cétones saturées (page 53).

Lorsque le mélange d'hydrocarbures est isolé par distillation, on effectue une chromatographie en phase gazeuse sur colonne Apiezon L. De façon générale, on obtient un nombre important de pics. Mais, nous avons remarqué que le composé aromatique avait toujours le temps de rétention le plus élevé. Cette observation nous a permis de déterminer son pourcentage relatif dans le mélange.

Le dérivé benzénique ayant toujours, dans le mélange, le point d'ébullition le plus élevé, nous l'avons séparé, en partie, par distillation fractionnée dans une colonne à bande tournante.



101 g (0,8 mole) de méthyl-6 heptène-5 one-2 nous ont conduit à un mélange d'hydrocarbures pesant 29 g et contenant 89 % de métaxylène.

$$Eb_{760} = 129-139^{\circ} ; Rdt \text{ global} = 28 \%$$

$$\text{Métaxylène} - Eb_{760} = 138-139^{\circ} ; n_D^{25} = 1,4940 ; d_4^{25} = 0,8599 ;$$

R.M. Calc. 35,54 ; Obs. 35,94.

Nous avons trouvé les mêmes constantes physiques pour le m-xylène commercial.

Analyse C_8H_{10} :	Calc. % :	C	90,50	H	9,50
	Tr.	:	90,63		9,53.

Le spectre infrarouge est identique à celui du m-xylène commercial.

2° - Triméthyl-1,2,4 benzène C_9H_{12}

($R_1 = R_2 = CH_3$, $R_3 = H$)

a) A partir de la diméthyl-3,6 heptène-5 one-2 ($R_1 = R_2 = CH_3$, $R_3 = H$).

38 g (0,27 mole) de diméthyl-3,6 heptène-5 one-2 nous ont conduit à un mélange d'hydrocarbures pesant 18 g et contenant approximativement 49 % de triméthyl-1,2,4 benzène.

$Eb_{760} = 156-165^\circ$; Rdt global = 54 %.

Triméthyl-1,2,4 benzène (ou pseudocumène).

Liquide, $Eb_{31} = 76^\circ$; $n_D^{25} = 1,5009$; $d_4^{25} = 0,8719$;

R.M. Calc. 40,16 ; Obs. 40,58.

Analyse C_9H_{12} :	Calc. % :	C	89,94	H	10,06
	Tr.	:	89,88		10,16.

b) A partir de la diméthyl-5,6 heptène-5 one-2 ($R_1 = R_3 = CH_3$, $R_2 = H$).

70 g (0,5 mole) de diméthyl-5,6 heptène-5 one-2 nous ont conduit à un mélange d'hydrocarbures pesant 27 g et contenant approximativement 63 % de triméthyl-1,2,4 benzène.

$Eb_{18} = 48-60^\circ$; Rdt global = 44 %.

Triméthyl-1,2,4 benzène (ou pseudocumène).

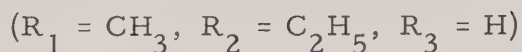
Liquide, $Eb_{760} = 165^\circ$; $n_D^{25} = 1,5010$; $d_4^{25} = 0,8724$;

R.M. Calc. 40,16 ; Obs. 40,59.

Le triméthyl-1,2,4 benzène commercial a les mêmes constantes physiques.

Les spectres infrarouges sont tous identiques.

3° - Diméthyl-1,3 éthyl-4 benzène $C_{10}H_{14}$.



46 g (0,3 mole) d'éthyl-3 méthyl-6 heptène-5 one-2 nous ont conduit à un mélange d'hydrocarbures pesant 28 g et contenant approximativement 48 % de diméthyl-1,3 éthyl-4 benzène.

$$Eb_{760} = 169 - 187^\circ ; Rdt \text{ global} = 69 \%$$

Diméthyl-1,3 éthyl-4 benzène :

$Eb_{21} = 76^\circ ; n_D^{25} = 1,4998 ; d_4^{25} = 0,8725 ; R.M. \text{ Calc. } 44,78 ;$
Obs. 45,22 .

En accord avec KIRKLAND et coll. (71).

Analyse $C_{10}H_{14}$:	Calc. % :	C	89,49	H	10,51
	Tr.	:	89,56		10,57.

4° - Méthyl-1 propyl-3 benzène $C_{10}H_{14}$.



40 g (0,26 mole) de méthyl-8 nonène-7 one-4 nous ont conduit à un mélange d'hydrocarbures pesant 22 g et contenant approximativement 73 % de méthyl-1 propyl-3 benzène.

$$Eb_{760} = 172-178^\circ ; Rdt \text{ global} = 63 \%$$

Méthyl-1 propyl-3 benzène -

Liquide, $Eb_{26} = 78^\circ ; n_D^{25} = 1,4913 ; d_4^{25} = 0,8615 ;$
R.M. Calc. 44,78 ; Obs. 45,14. En accord avec (72).

Analyse $C_{10}H_{14}$:	Calc. % :	C	89,49	H	10,51
	Tr.	:	89,11		10,77.

5° - Méthyl-3 biphényle $C_{13}H_{12}$



83 g (0,44 mole) de méthyl-5 phényl-1 hexène-4 one-1 nous ont conduit à un mélange d'hydrocarbures pesant 54 g et contenant approxima-

tivement 41 % de méthyl-3 biphényle. $Eb_{12} = 128 - 138^{\circ}$; Rdt global = 73 %.

Méthyl-3 biphényle

Liquide, $Eb_2 = 88^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,5929$; $d_4^{25} = 1,0109$;

R.M. Calc. 55,03 ; Obs. 56,38.

En accord avec (13, 73, 74, 75, 76).

Analyse $C_{13}H_{12}$:	Calc. % :	C 92,81	H 7,19
	Tr. :	92,65	7,46.

Le spectre infrarouge de ce composé, reproduit page 102 (spectre n° 12) présente les bandes d'absorption caractéristiques :

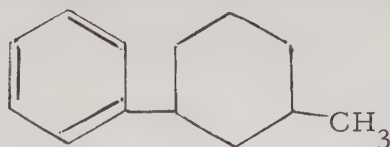
- des vibrations de valence $=C-H$ à 3030 cm^{-1} FF
- des vibrations de valence $C-H$ à 2920 cm^{-1} F
- des vibrations de valence $C=C$ à 1600 cm^{-1} et 1490 cm^{-1} FF
- des vibrations de déformation $C-H$ dans le groupement CH_3 à 1460 cm^{-1} F, 1420 cm^{-1} M et 1380 cm^{-1} f
- des vibrations de déformation $C-H$ des noyaux aromatiques monosubstitués à 750 cm^{-1} FF et 700 cm^{-1} FF
- des vibrations de déformation $C-H$ des noyaux aromatiques disubstitués en 1,3 à 895 cm^{-1} FF et 720 cm^{-1} F

Les bandes d'absorption moyenne à 900 cm^{-1} , 885 cm^{-1} et 860 cm^{-1} doivent correspondre à l'enchaînement =C-CH_3 , puisqu'elles disparaissent sur le spectre du méthyl-1 phényl-3 cyclohexane qui est reproduit page 104 .

Les fractions de tête de la distillation fractionnée, contenant un très faible pourcentage de méthyl-3 biphényle ont été réunies, mises en solution dans l'alcool absolu et hydrogénées en présence de nickel Raney, sous une pression de 70 kg/cm^2 .

24 g de ce mélange d'hydrocarbures nous ont conduit à 21 g de méthyl-1 phényl-3 cyclohexane ; Rdt = 87 %.

Méthyl-1 phényl-3 cyclohexane C₁₃H₁₈



Huile incolore, Eb₂ = 75-76° ; n_D²⁵ = 1,5179 ; d₄²⁵ = 0,9306 ;
R.M. Calc. 56,43 ; Obs. 56,73.

En accord avec (13, 61, 67).

Analyse C ₁₃ H ₁₈	Calc. % :	C 89,60	H 10,41
	Tr. :	89,60	10,45.

Le spectre infrarouge de ce composé est reproduit page 104 (spectre n° 13).

Par chromatographie en phase vapeur sur colonne Apiezon L, à 230°, nous avons obtenu deux pics qui, dans l'ordre croissant des temps de rétention (11 mn et 12 mn) ont des pourcentages relatifs de 66 % et de 34 %, correspondant probablement aux deux stéréoisomères.

CHAPITRE II .

CYCLODESHYDRATATION D'ALCOOLS ARYLES γ -ETHYLENIQUES .

PARTIE THEORIQUE .

BIBLIOGRAPHIE.

La synthèse d'hydrocarbures arylcyclaniques peut être réalisée par cyclodéshydratation d'alcools arylés ou par cyclisation des oléfines correspondantes.

Dans le cas des alcools, la réaction s'effectue généralement en deux étapes : dans la première, il y a déshydratation des alcools en oléfines, et dans la seconde, cyclisation des oléfines.

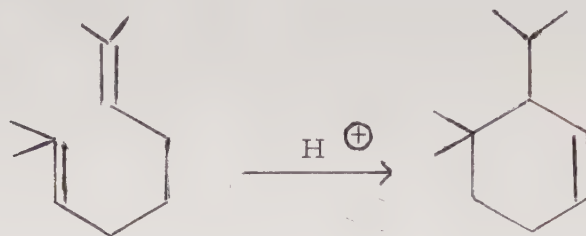
L'ionène (77), le phénanthrène (78), des dérivés de l'indane et de la tétraline (79, 80, 99) ont été synthétisés de cette manière.

Les cyclisations par les liaisons éthyléniques des composés possédant un système de deux ou trois doubles liaisons sont aussi utilisées pour la synthèse des composés cycliques.

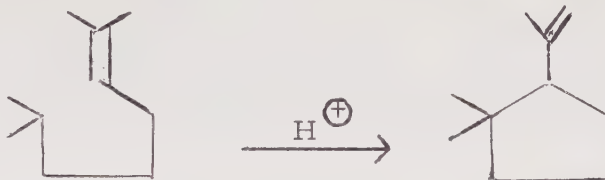
Ces cyclisations peuvent se produire à partir de dérivés carbonylés, tels des cétones insaturées comme la pseudionone dont la conversion en ionone est connue depuis longtemps (81 à 86) , ou la pseudoirone conduisant à l'irone (87, 88), des aldéhydes (84, 89) et des acides (81, 90) diéthyléniques.

La cyclisation de composés purement hydrocarbonés et possédant plusieurs doubles liaisons donne des cycles d'ordre 5 (91 à 94) ou d'ordre 6 (91, 95, 96), rarement d'ordre 4 (97) ou d'ordre 7 (98).

Ainsi STEVENS et SPALDING (91) ont obtenu le diméthyl-4,4 isopropyl-3 cyclohexène à partir du diméthyl-2,8 nonadiène-2,7 par traitement en milieu acide :



et le diméthyl-1,1 isopropényl-2 cyclopentane à partir du diméthyl-2,7 octadiène-2,6 :

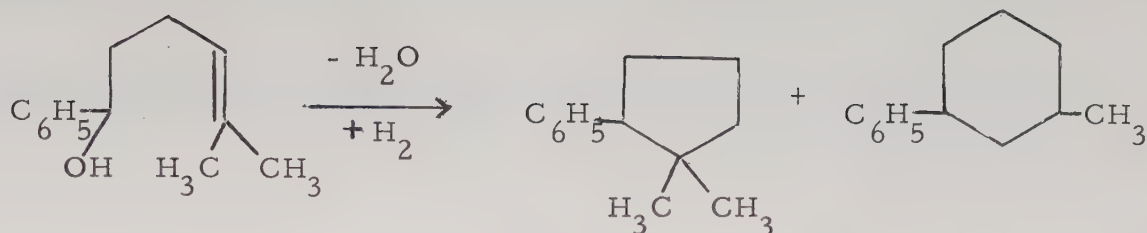


RESULTATS OBTENUS.

Nous avons traité par l'acide polyphosphorique le méthyl-5 phényl-1 hexène-4 ol-1 et le phényl-1 hexène-4 ol-1. Contrairement au résultat attendu, ces alcools arylés γ -éthyléniques ne s'isomérisent pas en cétones saturées mais se cyclodéshydratent pour conduire à des hydrocarbures.

a) Méthyl-5 phényl-1 hexène-4 ol-1.

Cet alcool conduit à un mélange d'hydrocarbures arylés non saturés dans lesquels la position de la double liaison n'a pas été déterminée. Cependant, après hydrogénation de ces hydrocarbures, nous avons isolé le diméthyl-1,1 phényl-2 cyclopentane et le méthyl-1 phényl-3 cyclohexane.



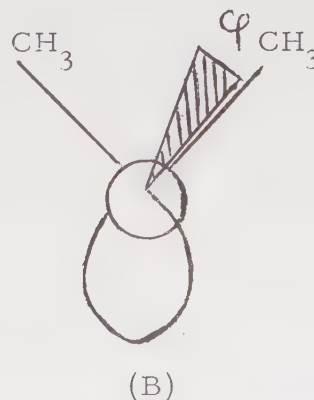
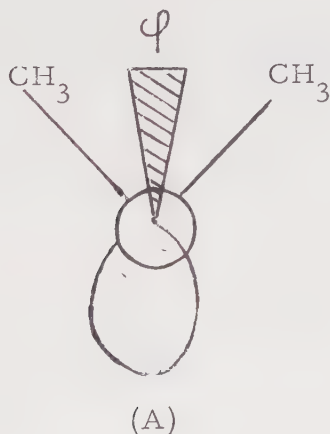
Ces deux hydrocarbures sont séparables par chromatographie préparative en phase gazeuse :

- Le diméthyl-1,1 phényl-2 cyclopentane : est identifié par son spectre de R.M.N. (spectre R.M.N. n° 19 page 110), effectué à 60 mégacycles par seconde (référence T.M.S., solvant : tétrachlorure de carbone). Ce spectre présente quelques particularités : en effet, outre les 6 protons d'un groupement gem-diméthyle (singulet) à 1,28 p.p.m. (75 %), on remarque, en proportions plus faibles (25 %), deux pics nettement séparés correspondant à des protons de groupements méthyle vers 0,60 p.p.m. et 0,98 p.p.m. (singulets). Par ailleurs, les 5 protons aromatiques sont aussi dédoublés dans des proportions identiques vers 7,05 et 7,15 p.p.m.

Ces résultats nous permettent d'envisager deux conformations possibles pour ce composé.

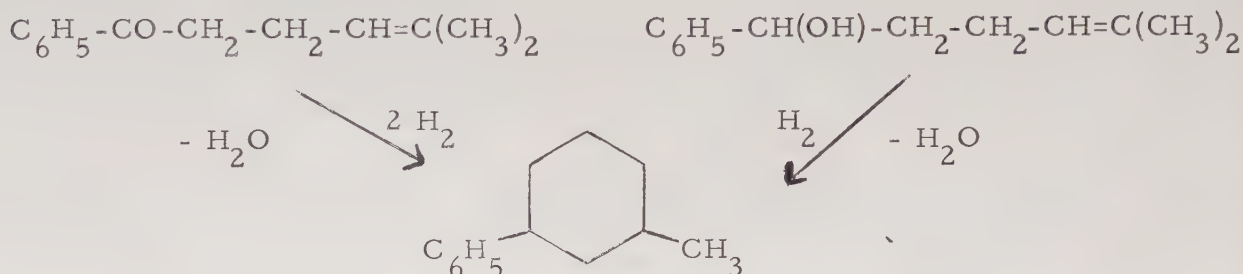
Le conformère le plus stable correspondrait à une position oblique du groupement phényle vis-à-vis du groupement gem-diméthyle (A).

Le conformère le moins stable, trouvé en plus faibles proportions, présenterait deux groupements méthyle, effectivement différenciés par la position eclipsée du noyau aromatique (B)



Cette hypothèse demande à être confirmée par une étude R.M.N en fonction de la température.

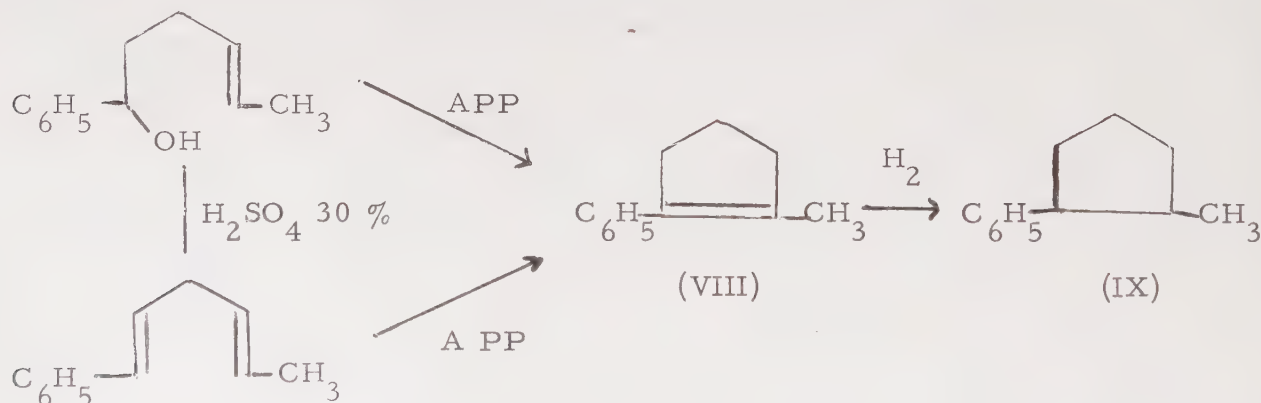
- Le méthyl-1 phényl-3 cyclohexane présente un spectre I.R. et un spectre de R.M.N. identiques à ceux du produit de cyclodéshydratation de la méthyl-5 phényl-1 hexène-4 one-1 :



Le spectre de R.M.N. est complexe du fait de la présence simultanée des deux stéréoisomères cis et trans confirmée par le dédoublement du doublet que donnent les protons du groupement méthyle.

b) Phényl-1 hexène-4 ol-1 :

La cyclodéshydratation du phényl-1 hexène-4 ol-1 conduit au méthyl-1 phényl-2 cyclopentène(VIII) qui est ultérieurement hydrogéné en méthyl-1 phényl-2 cyclopentane (IX) :



La structure de ces composés est confirmée par R.M.N. - (60 mégacycles par seconde, référence T.M.S, solvant : tétrachlorure de carbone).

- Pour (VIII) :

pas de proton éthylénique, les 3 protons d'un groupement méthyle voisin d'une double liaison vers 1,87 p.p.m. (multiplet) et les 5 protons du noyau aromatique à 7,2 p.p.m. (multiplet).

- Pour (IX) (spectre R.M.N. N° 20, page 110).

les trois protons du groupement méthyle de l'enchaînement CH_3-CH (doublet ; $J = 7$ cps) à 0,6 p.p.m., le proton en α du groupement phényle entre 2,8 et 3,3 p.p.m. (multiplet) et les 5 protons du noyau aromatique à 7,15 p.p.m.

D'autre part, (VIII) a été synthétisé par condensation du bromure de phénylmagnésium sur la méthyl-2 cyclopentanone et déshydratation du méthyl-2 phényl-1 cyclopentanol-1 obtenu :



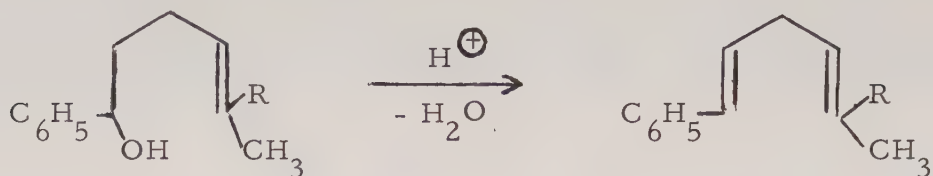
Le composé obtenu présente les mêmes caractéristiques physiques et spectrales que le dérivé du phényl-1 hexène-4 ol-1.

MECANISME REACTIONNEL.

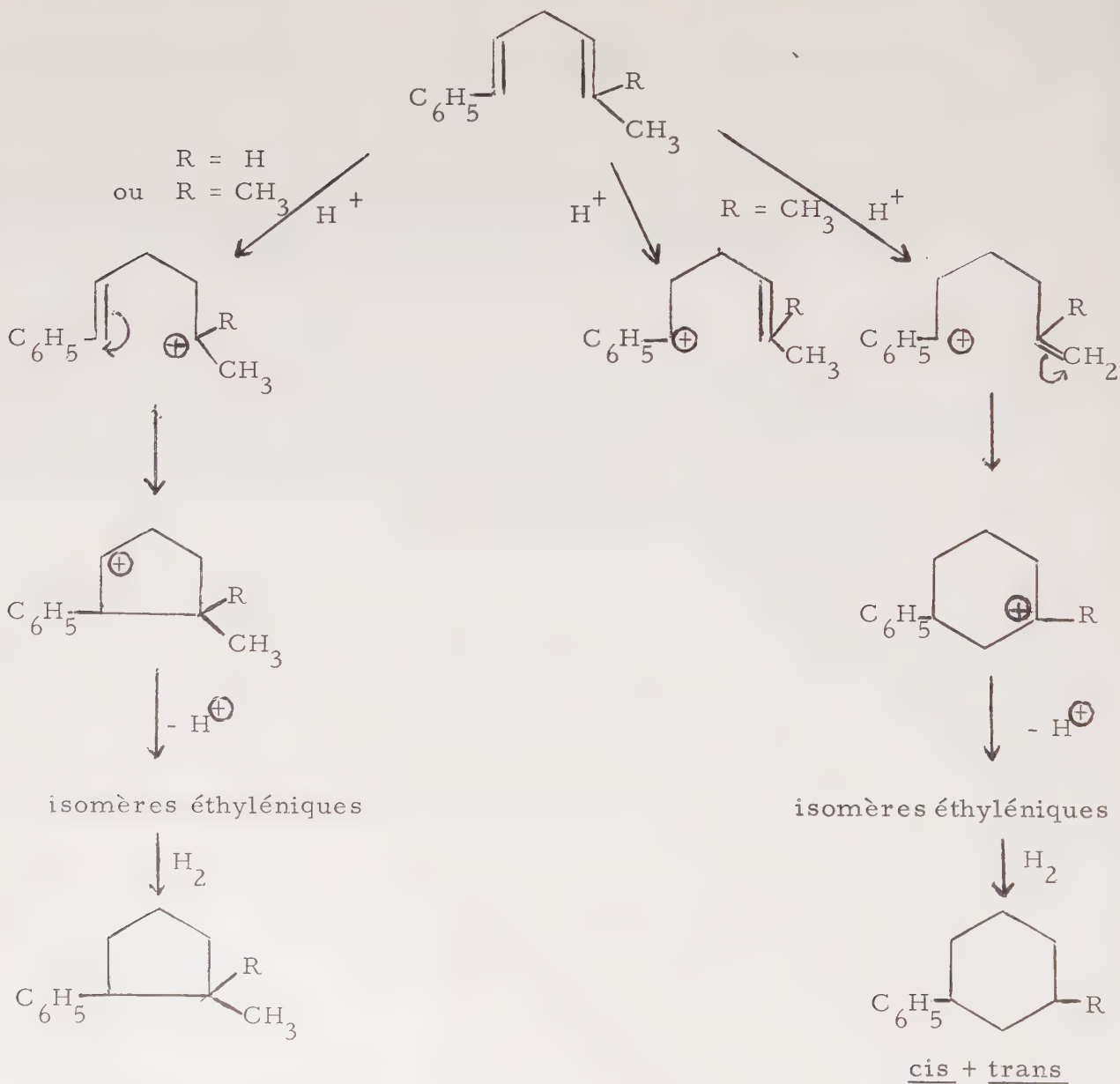
Le mécanisme de ces cyclodéshydratations fait probablement intervenir la déshydratation préalable de la fonction alcool secondaire pour former un hydrocarbure dioléfinique présentant une double liaison conjuguée au noyau aromatique. En effet, le phényl-1 hexadiène-1,4, préparé par déshydratation de l'alcool correspondant en présence d'acide sulfurique 30 % ou d'acide p-toluènesulfonique, donne, par traitement avec l'acide polyphosphorique, le même hydrocarbure arylcyclénique que par traitement direct de l'alcool.

On peut donc envisager :

1° - Déshydratation de l'alcool arylé γ -éthylénique :



2° - Formation de carbocations par attaque d'une des doubles liaisons par un proton et cyclisation des carbocations :



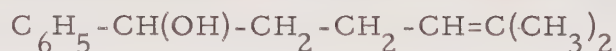
Pour le composé arylcyclopenténique, lorsque $R = H$, l'hydrogénation doit théoriquement conduire à l'isomère cis.

Le spectre de R.M.N. (spectre R.M.N. n° 20, page 110) confirme que nous n'avons pas obtenu un mélange des deux isomères puisqu'il n'y a pas dédoublement du doublet correspondant aux protons du groupement méthyle.

PARTIE EXPERIMENTALE .

Les alcools arylés γ -éthyléniques ont été traités en suivant le mode opératoire qui est décrit page 53.

1° - Cyclodéshydratation du méthyl-5 phényl-1 hexène-4 ol-1 :



Cyclodéshydratation - 107 g de méthyl-5 phényl-1 hexène-4 ol-1 ont été traités pendant 1 h 1/2, par l'acide polyphosphorique à 100° et ont conduit, après traitements, à 49 g d'un mélange d'hydrocarbures ; Rdt = 51 %.

Liquide incolore, $\text{Eb}_{22} = 129\text{-}136^\circ$; $n_{\text{D}}^{25} = 1,5310$; $d_4^{25} = 0,9616$.

Analyse	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}$	: Calc. % :	C	90,64	H	9,36
		Tr.	:	90,60		9,25.

Le diméthyl-6, 6 phényl-1 tétrahydropyranne, isomère cyclique du méthyl-5 phényl-1 hexène-4 ol-1, traité dans les mêmes conditions, conduit à un mélange d'hydrocarbures ayant des constantes physiques et spectrales identiques.

Ce mélange d'hydrocarbures, qui ne donne pas de picrate, a été étudié par chromatographie en phase gazeuse sur colonne Apiezon L, à 230°. Nous avons obtenu 5 pics qui, dans l'ordre croissant des temps de rétention (9 mn, 10 mn, 13 mn, 14 mn et 17 mn) ont des pourcentages relatifs de

27 %, 18 %, 24 %, 26 % et 5 %. Cependant, en effectuant plusieurs essais, nous avons constaté que ces pourcentages sont variables et dépendent, à quantités d'alcool arylé égales, de la durée du traitement par l'acide polyphosphorique. Plus le traitement est court, plus les pourcentages relatifs des produits ayant des temps de rétention de 13 mn et 14 mn sont grands. Au contraire, lorsqu'on augmente la durée du traitement, on augmente la proportion des composés ayant des temps de rétention de 9 mn et 10 mn. L'étude cinétique de cette réaction et l'identification des produits éthyléniques intermédiaires fera l'objet d'autres travaux.

Nous avons essayé de déshydrogéner ce mélange d'hydrocarbures en présence de soufre. Malgré un dégagement très important d'hydrogène sulfuré, il n'a pas été possible d'isoler un produit pur.

Hydrogénation - 20 g du mélange d'hydrocarbures, en solution dans l'alcool absolu, ont été hydrogénés en présence de nickel Raney sous une pression de 50 kg/cm² et ont conduit, après traitements, à 17 g d'un nouveau mélange d'hydrocarbures ; Rdt = 75 %.

Liquide incolore, $Eb_{12} = 108-116^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,5255$; $d_4^{25} = 0,9501$.

Analyse $C_{13}H_{18}$:	Calc. % :	C	89,59	H	10,41
	Tr.	:	89,50		10,58.

Par chromatographie en phase vapeur sur colonne Apiezon L, à 230°, nous avons obtenu 4 pics principaux qui, dans l'ordre croissant des temps de rétention (8 mn, 9 mn, 12 mn, 13 mn) ont des pourcentages relatifs de 10 %, 40 %, 31 %, 19 %).

Nous avons séparé par chromatographie préparative, en phase gazeuse, sur colonne Silicone Rubber SE 30, d'une part, le diméthyl-1,1 phényl-2 cyclopentane (correspondant au composé ayant un temps de rétention de 9 mn en chromatographie analytique) et, d'autre part, le méthyl-1 phényl-3 cyclohexane (correspondant à l'ensemble des deux pics ayant des temps de rétention de 12 mn et 13 mn en chromatographie analytique).

a) Diméthyl-1,1 phényl-2 cyclopentane $C_{13}H_{18}$

Liquide incolore, $n_D^{25} = 1,5355$.

Analyse $C_{13}H_{18}$:	Calc. % :	C	89,59	H	10,41
	Tr.	:	89,75		10,32.

Le spectre I.R. de ce produit est reproduit page 104 (spectre n° 14)

Le spectre de R.M.N. est décrit dans la partie théorique (page 79).

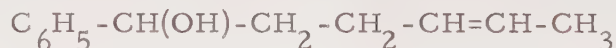
b) Méthyl-1 phényl-3 cyclohexane $C_{13}H_{18}$

Liquide incolore, $n_D^{25} = 1,5172$.

Analyse $C_{13}H_{18}$:	Calc. % :	C	89,59	H	10,41
	Tr.	:	89,60		10,37.

Le spectre I.R. est identique à celui du méthyl-1 phényl-3 cyclohexane , obtenu par hydrogénation des produits de cyclodéshydratation de la méthyl-5 phényl-1 hexène-4 one-1 (spectre n° 13, p. 104).

2° - Cyclodéshydratation du phényl-1 hexène-4 ol-1.



a) Préparation du phényl-1 hexadiène-1,4 : $C_6H_5-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_3$

Ce composé a été obtenu en déshydratant le phényl-1 hexène-4 ol-1 :

- par chauffage en présence d'acide p-toluènesulfonique,
- par chauffage en présence d'une solution d'acide sulfurique à 30 %.

Pour confirmer la structure du phényl-1 hexadiène-1,4, nous l'avons hydrogéné en phényl-1 hexane.

- Chauffage du phényl-1 hexène-4 ol-1 en présence d'acide p-toluènesulfo-
nique.

Réactifs - Phényl-1 hexène-4 ol-1 : 40 g
Acide p-toluènesulfonique : 2 g

Après 1 heure de chauffage, nous avons extrait la phase organique à l'éther.

La solution étherée est lavée et séchée sur sulfate de sodium. Puis, on distille la phase organique après avoir évaporé l'éther.

Nous avons isolé 30 g de phényl-1 hexadiène-1,4 ; Rdt = 83 %.

Liquide incolore, $E_{b_{21}}$: 121-122° ; $E_{b_{14}}$: 111° ; n_D^{25} : 1,5455 ; d_4^{25} : 0,9259 ; R.M. Calc. 53,08 ; Obs. 54,07.

Analyse $C_{12}H_{14}$: Calc. % : C 91,08 H 8,92
Tr. : 91,09 8,93.

Cet hydrocarbure, très hygroscopique, peut présenter 4 isomères géométriques. Bien que l'étude n'ait pas été poussée dans cette voie, l'isomère prépondérant doit être probablement l'isomère trans-trans.

Son spectre I.R. (spectre n° 15, page 104) présente les bandes d'absorption caractéristiques :

- des vibrations de valence =C-H : 3020 cm^{-1} FF
- des vibrations de valence C-H : 2960 cm^{-1} et 2910 cm^{-1} FF
- des vibrations de valence C=C : 1600 cm^{-1} F et 1500 cm^{-1} FF
- des vibrations de déformation C-H des groupements CH_2 , CH_3 : 1450 cm^{-1} FF, 1380 cm^{-1} M
- des vibrations de déformation C-H des groupements CH=CH trans : 960 cm^{-1} FF
- des vibrations de déformation C-H des noyaux aromatiques monosubstitués : 740 cm^{-1} FF et 690 cm^{-1} FF.

Le spectre U.V. du phényl-1 hexadiène-1,4 , en solution dans l'alcool éthylique (9,5 mg/l), étudié dans un spectrophotomètre BECKMAN DK 2 A, présente une absorption à 252 mμ ($\epsilon_\lambda = 16.000$), confirmant la conjugaison d'une des doubles liaisons avec le noyau benzénique.

- Chauffage du phényl-1 hexène-4 ol-1 en présence d'une solution d'acide sulfurique à 30 %.

Réactifs - Phényl-1 hexène-4 ol-1 : 50 g₃
Acide sulfurique 30 % : 150 cm³

Après 4 h de chauffage au bain-marie bouillant, nous avons extrait la phase organique à partir de laquelle nous avons isolé 35 g de phényl-1 hexadiène-1,4 ; Rdt = 78 %.

Liquide incolore, Eb₁₃ = 108-109° ; n_D²⁵ = 1,5432 ; d₄²⁵ = 0,9253 ;
R.M. Calc. 53,08 ; Obs. 53,91.

Son spectre I.R. est identique au spectre n° 15 (p. 104) .

Signalons qu'en traitant le phényl-1 hexène-4 ol-1 par l'acide sulfurique à 30 %, nous pensions obtenir le méthyl-2 phényl-6 tétrahydropyranne (voir page 42).

- Phényl-1 hexane C₁₂H₁₈ : C₆H₅-(CH₂)₅ - CH₃

16 g (0,1 mole) de phényl-1 hexadiène-1,4 , en solution dans 50 cm³ d'alcool absolu, ont été hydrogénés sous pression ordinaire en présence de 1 g de charbon palladié à 10 %. La quantité théorique d'hydrogène (4,8 l) a été absorbée au bout d'une heure.

Après avoir filtré la solution, nous avons chassé l'alcool et isolé par distillation, 13 g de phényl-1 hexane ; Rdt = 80 %.

Liquide incolore, Eb₁₁ = 102-103° ; n_D²⁵ = 1,4910 ; d₄²⁵ = 0,8683 ;
R.M. Calc. 54,01 ; Obs. 54, 12.

I.N. NAZAROV et A.I. KAHNIASHVILI (100) donnent : Eb = 215-216° ; n_D²⁵ = 1,4875 ; d₂₀ = 0,8516.

Analyse C ₁₂ H ₁₈ : Calc. % :	C	88,82	H	11,18
Tr.	:	88,65		11,17.

b) Préparations du méthyl-1 phényl-2 cyclopentène $C_{12}H_{14}$.

1 - Cyclodéshydratation du phényl-1 hexène-4 ol-1.

Le traitement de 25 g de phényl-1 hexène-4 ol-1 par l'acide polyphosphorique à 100° conduit à 10 g d'un mélange d'hydrocarbures contenant approximativement 90 % de méthyl-1 phényl-2 cyclopentène ; Rdt = 44 %.

Liquide incolore, très hygroscopique, $Eb_{30} = 125-127^{\circ}$;
 $n_D^{25} = 1,5490$; $d_4^{25} = 0,9578$; R.M. Calc. 51,34 ; Obs. 52,54.

Analyse $C_{12}H_{14}$:	Calc. % :	C	91,08	H	8,92
	Tr.	:	90,91		9,20.

L'étude de la chromatographie en phase vapeur, sur colonne Apiezon L, à 240°, nous a donné 4 pics qui, dans l'ordre croissant des temps de rétention (5 mn, 5,5 mn, 7 mn, 8 mn), ont des pourcentages relatifs de 3 %, 4 %, 90 % et 3 %. Les plus faibles pourcentages correspondent probablement à des hydrocarbures isomères du méthyl-1 phényl-2 cyclopentène.

Le spectre I.R., reproduit page 106 (spectre n° 16) présente les bandes d'absorption caractéristiques :

- des vibrations de valence $=C-H$: 3020 cm^{-1} FF.
- des vibrations de valence $C-H$: $2960 - 2920\text{ cm}^{-1}$ FF
- des vibrations de valence $C=C$: 1600 cm^{-1} F et 1500 cm^{-1} FF
- des vibrations de déformation $C-H$ des groupements CH_2, CH_3 : 1450 cm^{-1} FF et 1380 cm^{-1} F,
- des vibrations de déformation $C-H$ des noyaux aromatiques mono-substitués : 760 cm^{-1} FF et 700 cm^{-1} FF.

Le spectre de R.M.N. est décrit dans la partie théorique (Page 81).

2 - Cyclisation du phényl-1 hexadiène-1,4 :

Cette cyclisation est effectuée en traitant le phényl-1 hexadiène-1,4 par l'acide polyphosphorique dans les mêmes conditions que le phényl-1 hexène-4 ol-1.

20 g de phényl-1 hexadiène-1,4 nous ont conduit à 8 g d'un mélange d'hydrocarbures contenant approximativement 84 % de méthyl-1 phényl-2 cyclopentène ; Rdt = 40 %.

Liquide incolore, très hygroscopique, $Eb_{15} = 108-110^{\circ}$;
 $n_D^{25} = 1,5449$; $d_4^{25} = 0,9543$; R. M. Calc. 51,34 ; Obs. 52,41.

Analyse $C_{12}H_{14}$:	Calc. % :	C	91,08	H	8,92
	Tr.	:	91,05		9,30.

L'étude chromatographique , en phase gazeuse sur colonne Apiezon L, à 236° , nous a donné 4 pics qui, dans l'ordre croissant des temps de rétention (6 mn, 7 mn, 8 mn, 9 mn) ont des pourcentages relatifs de 2 %, 4 %, 84 % et 10 %. Ces pourcentages sont tout à fait comparables à ceux que nous avons calculés pour les produits de cyclodéshydratation du phényl-1 hexène-4 ol-1.

Le spectre I. R. est identique au spectre n° 16 (p. 106).

3 - Déshydratation du méthyl-2 phényl-1 cyclopentanol-1.

Cet alcool est obtenu en faisant réagir le bromure de phénylmagnésium sur la méthyl-2 cyclopentanone.

- Préparation du méthyl-2 phényl-1 cyclopentanol-1.

<u>Réactifs</u> - Magnésium	:	11 g
Bromobenzène	:	60 g
Méthyl-2 cyclopentanone	:	37 g

Le magnésium est placé dans un ballon tricol et recouvert d'éther anhydre. On ajoute quelques gouttes d'iodure de méthyle et de bromure de phényle et on chauffe à reflux avec une lampe. Lorsque la réaction est amorcée, on supprime le chauffage et on ajoute, goutte à goutte, le

bromobenzène en solution étherée. Lorsque cette addition est terminée, on chauffe à reflux pendant 2 heures. Puis, on refroidit le milieu réactionnel dans un bain glace-sel. En agitant doucement, on ajoute goutte à goutte la solution étherée de la cétone. Après formation de l'alcoolate, on chauffe à nouveau pendant 1 heure.

L'alcoolate est ensuite hydrolysé dans une solution glacée d'acide acétique. La couche étherée est séparée, neutralisée et séchée sur sulfate de sodium. Après évaporation de l'éther, le méthyl-2 phényl-1 cyclopentanol-1 est isolé par distillation fractionnée.

Nous avons obtenu 46 g de méthyl-2 phényl-1 cyclopentanol-1 .
Rdt = 69 %.

Huile incolore, $Eb_{14} = 125-126^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,5308$; $d_4^{25} = 1,0270$;
R. M. Calc. 53,33 ; Obs. 53,08.

Analyse $C_{12}H_{16}O$: Calc. % :	C 81,77	H 9,15
Tr. :	81,73	9,20.

Le spectre I.R. de cet alcool est reproduit page 106 (spectre n° 17).

- Chauffage du méthyl-2 phényl-1 cyclopentanol-1 en présence d'acide p-toluène sulfonique.

<u>Réactifs</u> - Méthyl-2 phényl-1 cyclopentanol-1	:	15 g
Acide p-toluènesulfonique	:	1 g

On chauffe les réactifs en présence, pendant 1/2 heure et on extrait la phase organique à l'éther.

La solution étherée est lavée puis séchée sur sulfate de sodium. On évapore l'éther et on distille la phase organique.

Nous avons isolé 10 g de méthyl-1 phényl-2 cyclopentène ;
Rdt = 79 %.

Liquide incolore, très hygroscopique , $Eb_{16} = 107-108^{\circ}$;
 $d_4^{25} = 0,9635$; $n_D^{25} = 1,5530$; R. M. Calc. 51,34 ; Obs. 52,55.

Analyse $C_{12}H_{14}$: Calc. % :	C 91,08	H 8,92
Tr. :	90,79	9,14.

Par chromatographie en phase gazeuse, sur colonne Apiezon L, à 236°, nous avons constaté que l'hydrocarbure obtenu présente une pureté de 95 %.

Son spectre I.R. est identique au spectre n° 16 (p. 106).

c) Méthyl-1 phényl-2 cyclopentane cis $C_{12}H_{16}$

L'hydrogénation sous une pression de 70 kg/cm², en présence de charbon palladié à 10 %, du méthyl-1 phényl-2 cyclopentène, obtenu par cyclodéshydratation du phényl-1 hexène-4 ol-1, conduit au méthyl-1 phényl-2 cyclopentane, avec un rendement de 80 %.

Huile incolore, $Eb_{15} = 106-107^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,5194$; $d_4^{25} = 0,9322$;
R.M. Calc. 53,07 ; Obs. 52,21.

Analyse $C_{12}H_{16}$:	Calc. % :	C	89,94	H	10,06
	Tr.	:	89,82		10,11

Le spectre I.R. de cet hydrocarbure est reproduit page 106 (spectre n° 18).

Le spectre de R.M.N. est décrit dans la partie théorique (p. 81).

CONCLUSIONS GENERALES .

Dans le présent travail, nous avons préparé des cétones γ -éthyléniques R_1 -CO-CH(R_2)-CH₂-C(R_3)=C(R_4 , R_5), en utilisant deux méthodes générales de préparation. Nous avons constaté que la réaction de Carroll permet d'obtenir certaines de ces cétones γ -éthyléniques de façon plus avantageuse que la méthode utilisant des esters β -cétoniques substitués.

Par réduction de ces cétones γ -éthyléniques, nous avons obtenu des alcools γ -éthyléniques R_1 -CH(OH)-CH(R_2)-CH₂-C(R_3)=C(R_4 , R_5) qui, par cyclisation, conduisent aux polyalcoyltétrahydropyranes ou furannes (lorsque $R_4 = R_5 = H$), correspondants.

Nous avons étudié l'isomérisation, en présence d'acide polyphosphorique à 100°, des alcools γ -éthyléniques et des polyalcoyltétrahydropyranes correspondants en cétones saturées et nous avons constaté que la réaction ne se produit que si la double liaison terminale des alcools γ -éthyléniques est disubstituée (R_4 et $R_5 \neq H$) et, s'il n'y a pas de groupe aryle voisin du groupe alcoolique ($R_1 \neq C_6H_5$). Ces différents résultats permettent d'envisager un mécanisme réactionnel, pour la réaction d'isomérisation, faisant intervenir un transfert d'ion hydrure.

Enfin, nous avons observé qu'en présence d'acide polyphosphorique à 100°, les cétones γ -éthyléniques se cyclodéshydratent en cyclohexadiènes substitués qui, par dismutation, donnent des dérivés benzéniques, tandis que

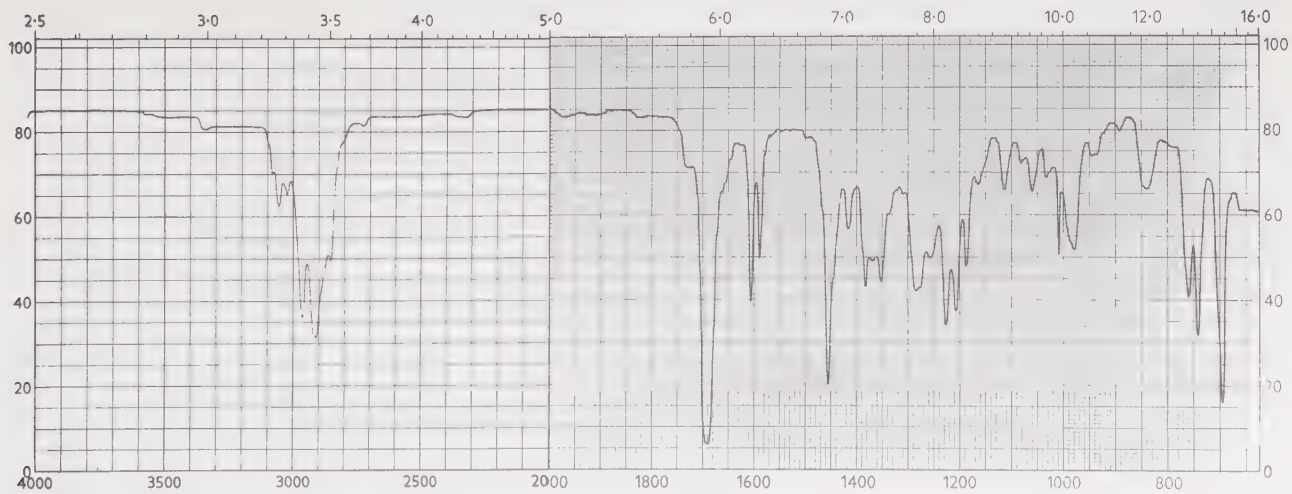
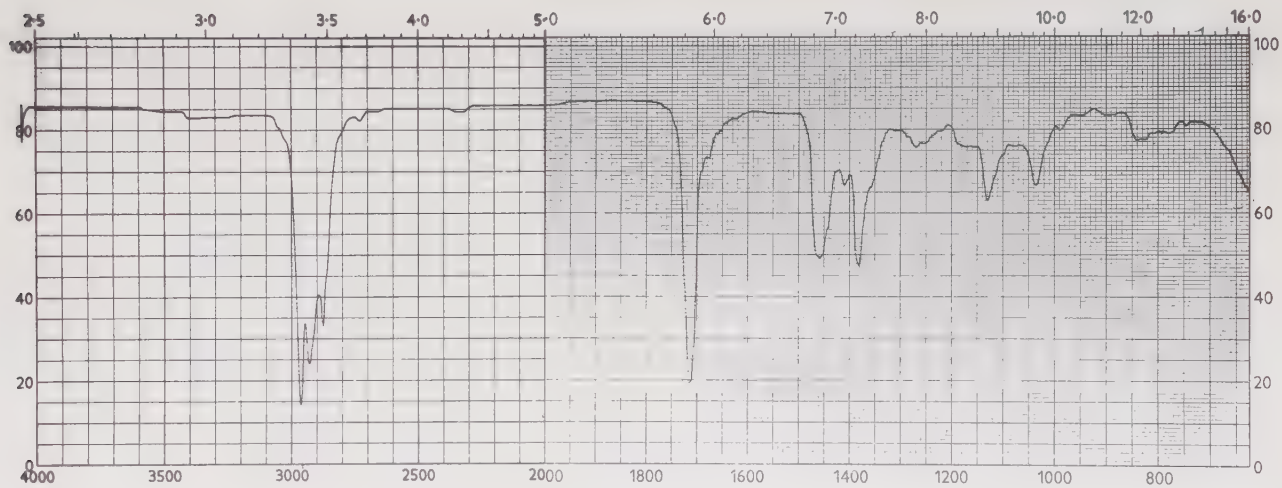
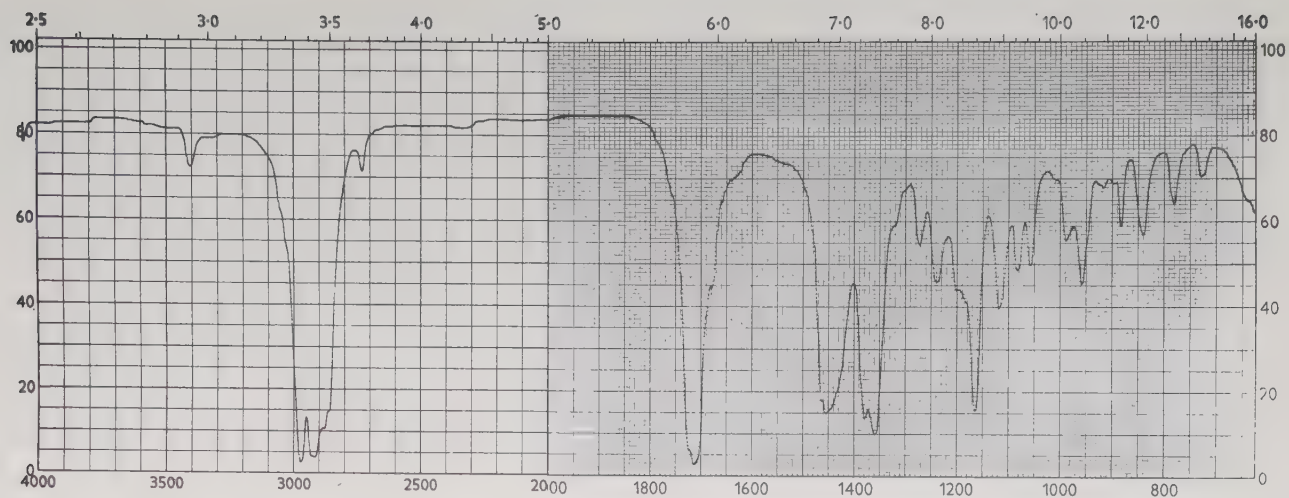
les alcools arylés γ -éthyléniques conduisent à des hydrocarbures arylcyclopenténiques et arylcyclohexéniques qui ont été hydrogénés en composés arylcyclaniques dont la structure est confirmée par voies physiques.

SPECTRES INFRAROUGES.

Spectre N° 1 - Diméthyl-3, 6 heptène-5 one-2 (pur).

Spectre N° 2 - Ethyl-5 méthyl-8 nonène-7 one-4 (pur).

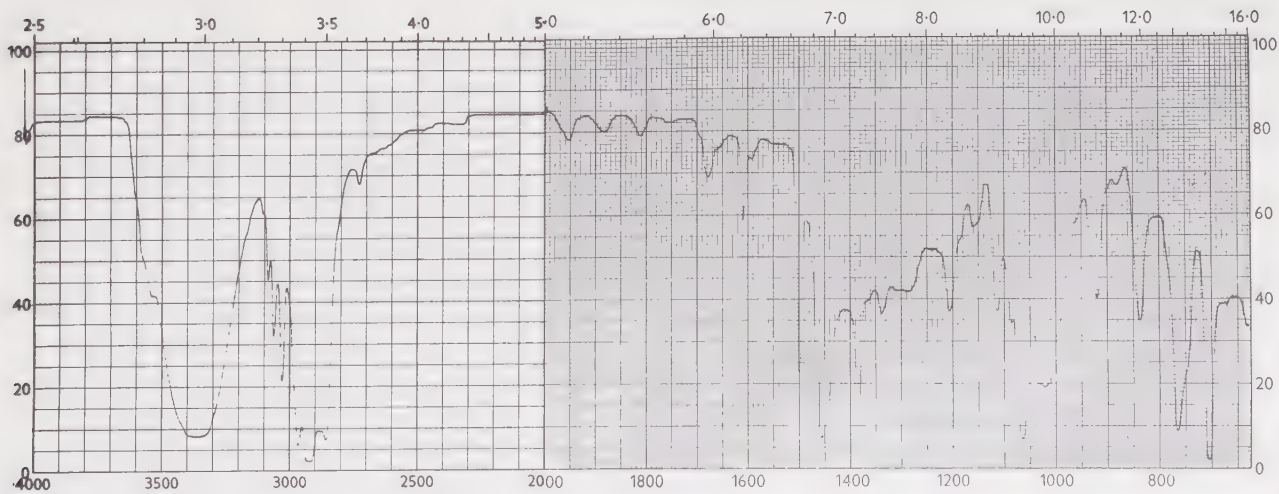
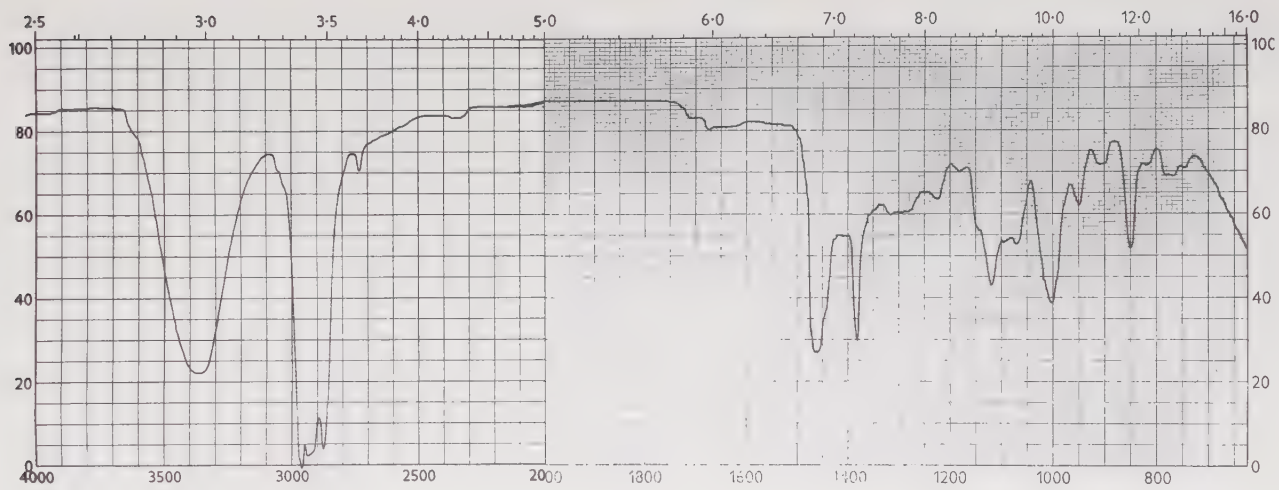
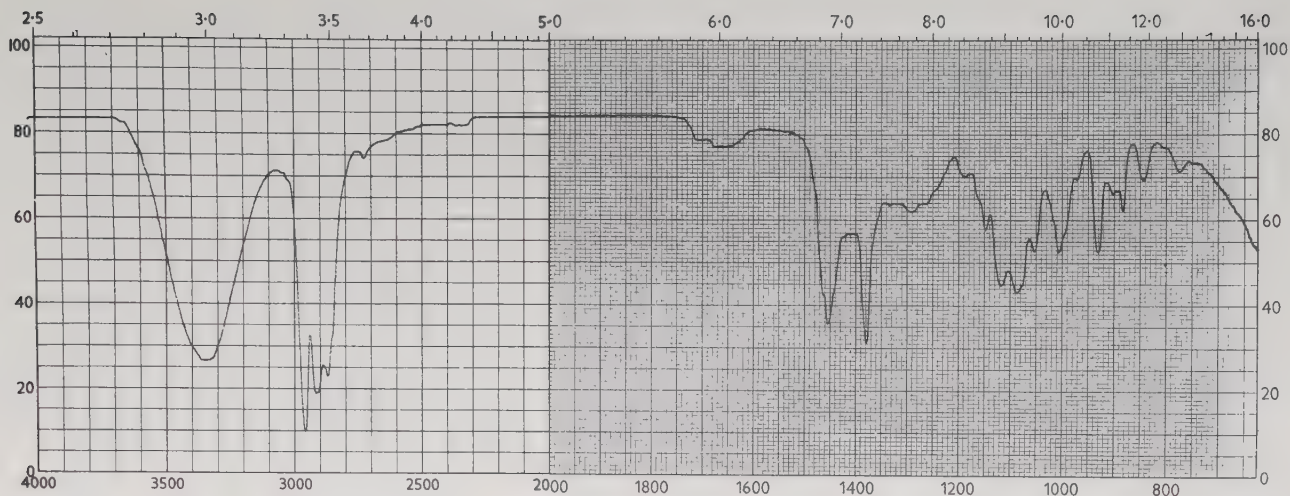
Spectre N° 3 - Méthyl-5 phényl-1 hexène-4 one-1 (pur).



Spectre N° 4 - Diméthyl-3, 6 heptène-5 ol-2 (pur).

Spectre N° 5 - Ethyl-5 méthyl-8 nonène-7 ol-4 (pur).

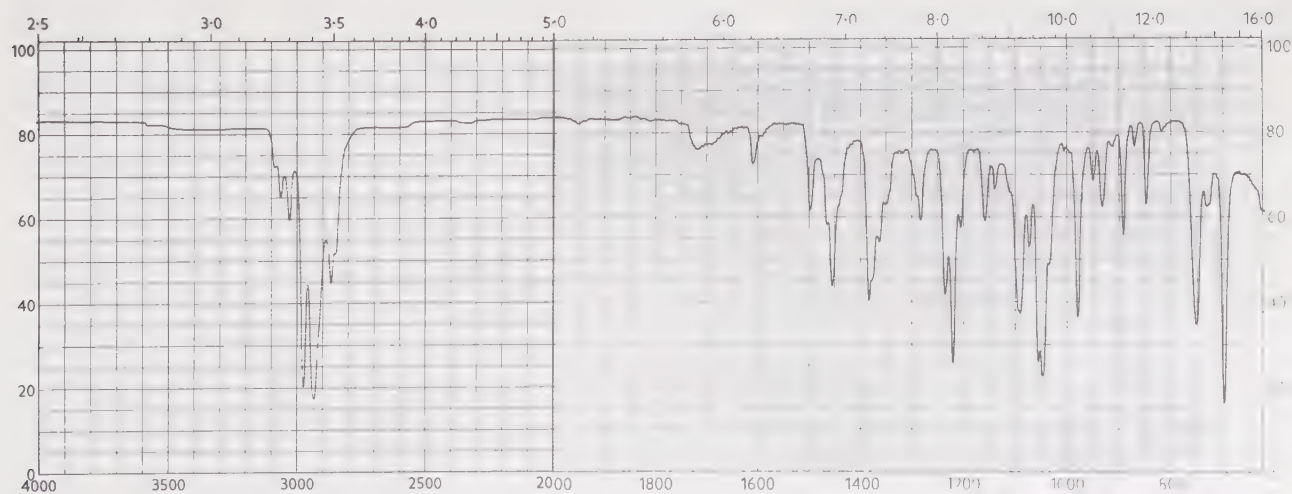
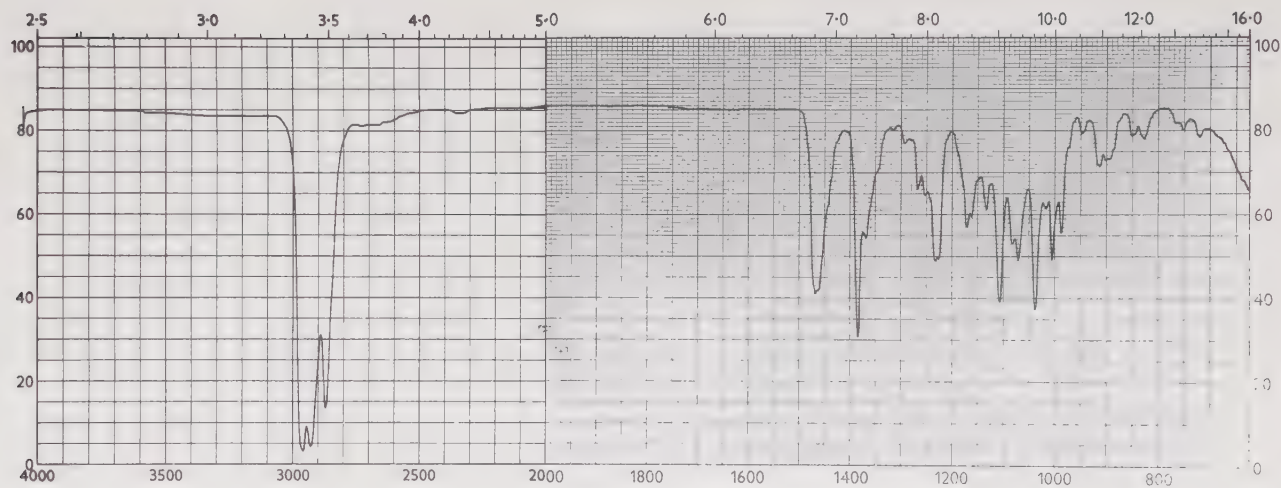
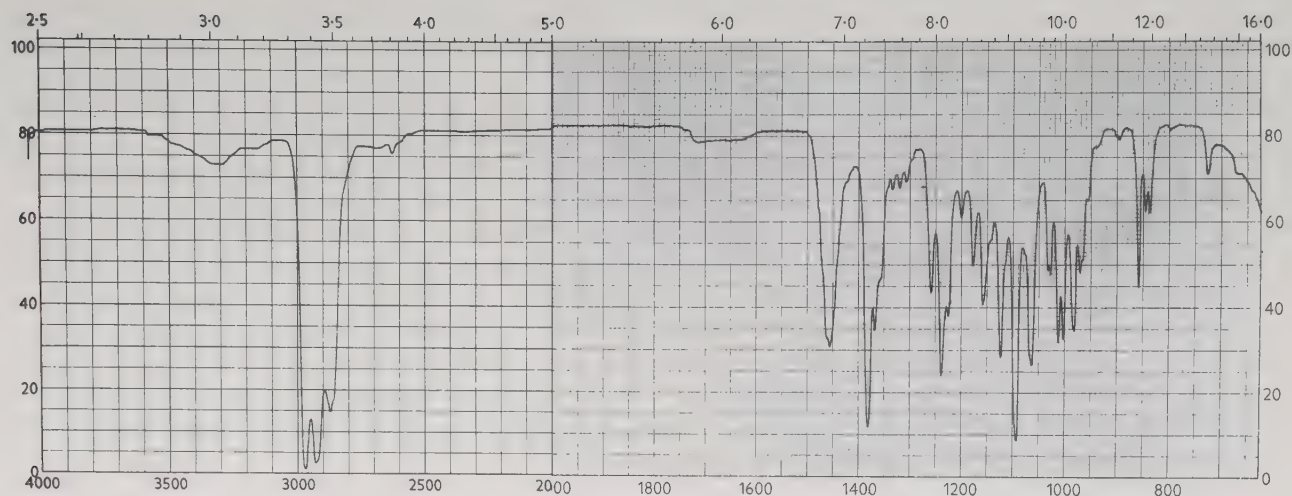
Spectre N° 6 - Méthyl-5 phényl-1 hexène-4 ol-1 (pur).



Spectre N° 7 - Tétraméthyl-2, 2, 5, 6 tétrahydropyranne (pur).

Spectre N° 8 - Diméthyl-2, 2 éthyl-5 propyl-6 tétrahydropyranne (pur).

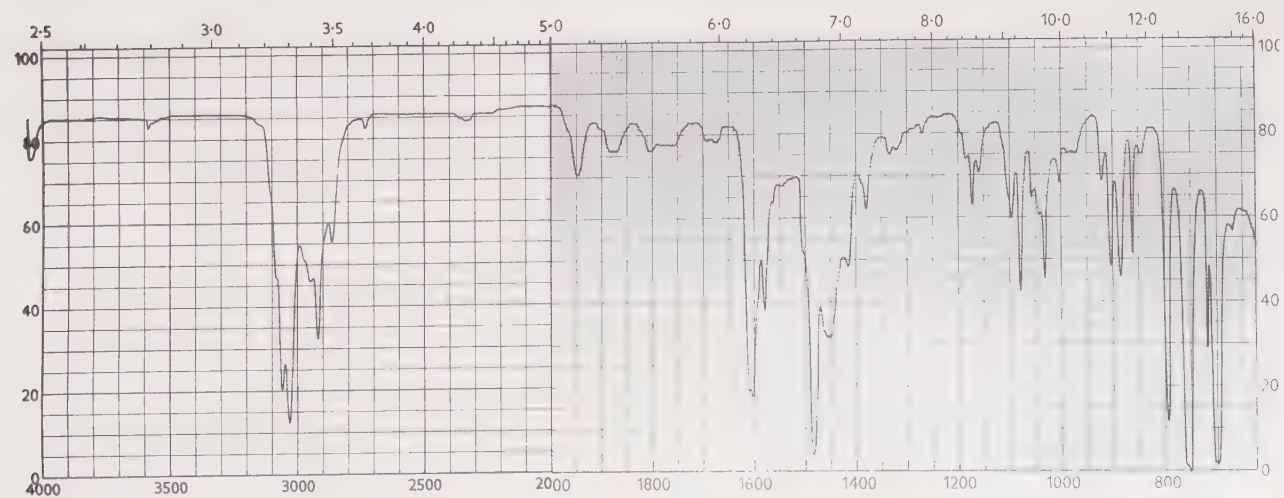
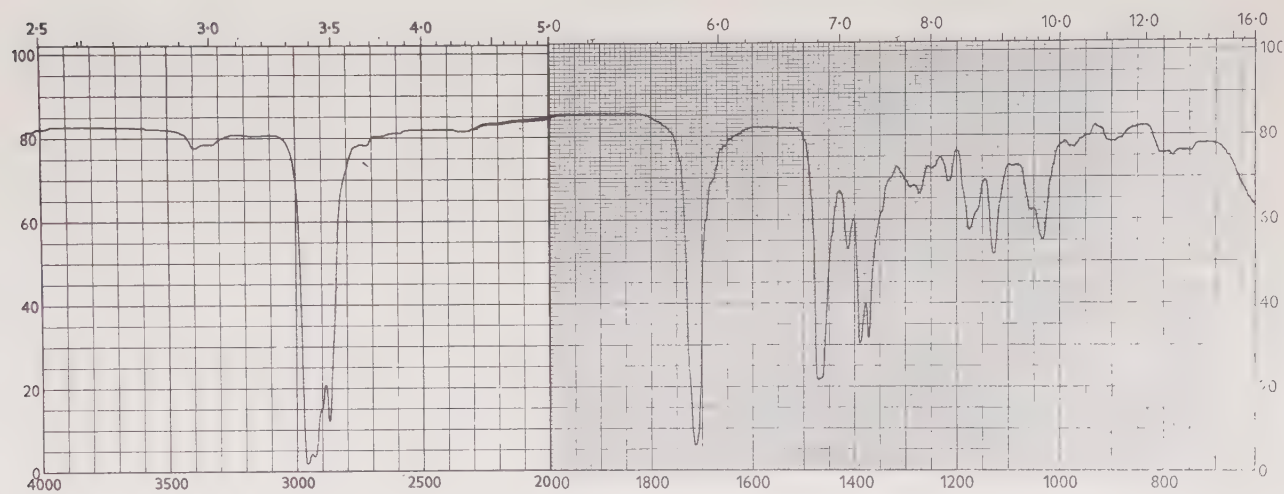
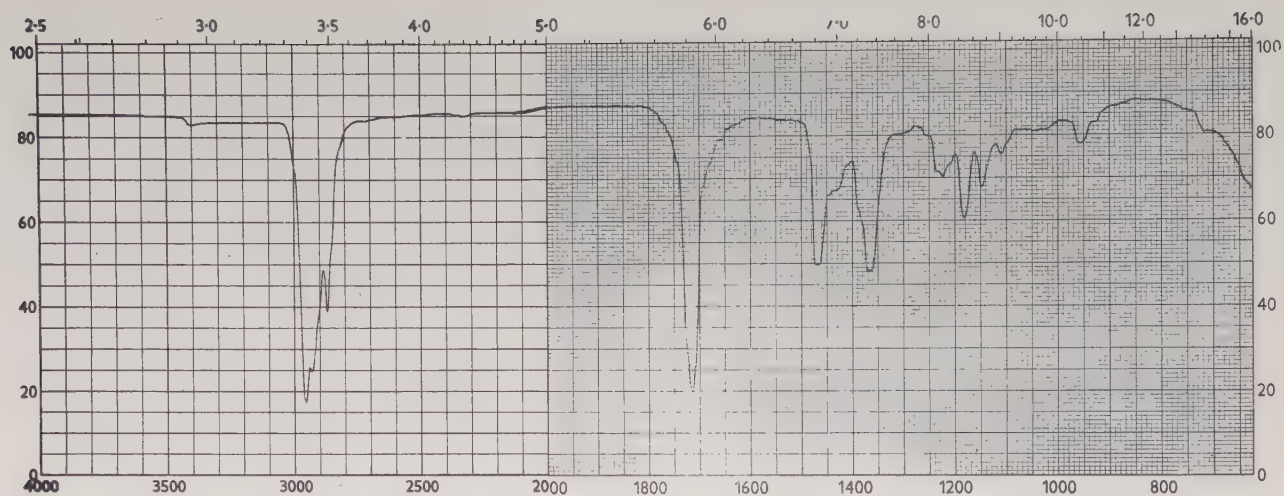
Spectre N° 9 - Diméthyl-2, 2 phényl-6 tétrahydropyranne (pur).



Spectre N° 10 - Diméthyl-3, 6 heptanone-2 (pur)

Spectre N° 11 - Ethyl-5 méthyl-8 nonanone-4 (pur).

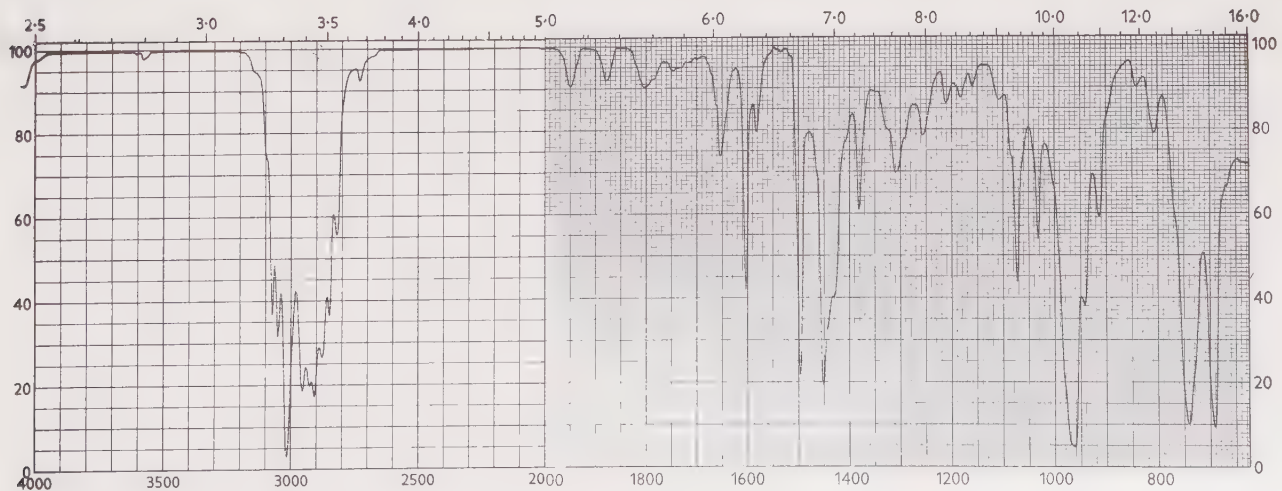
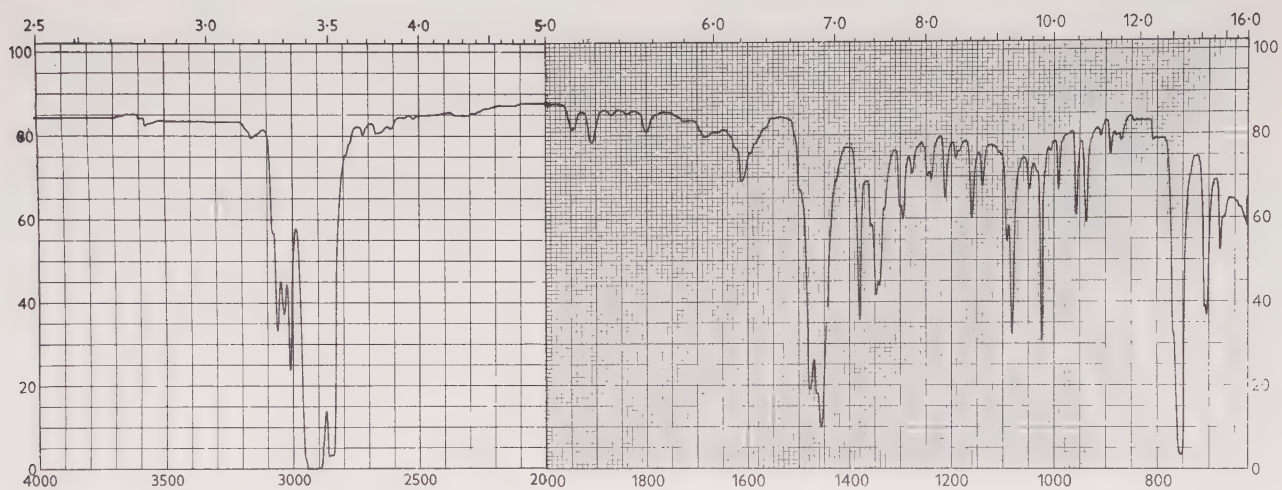
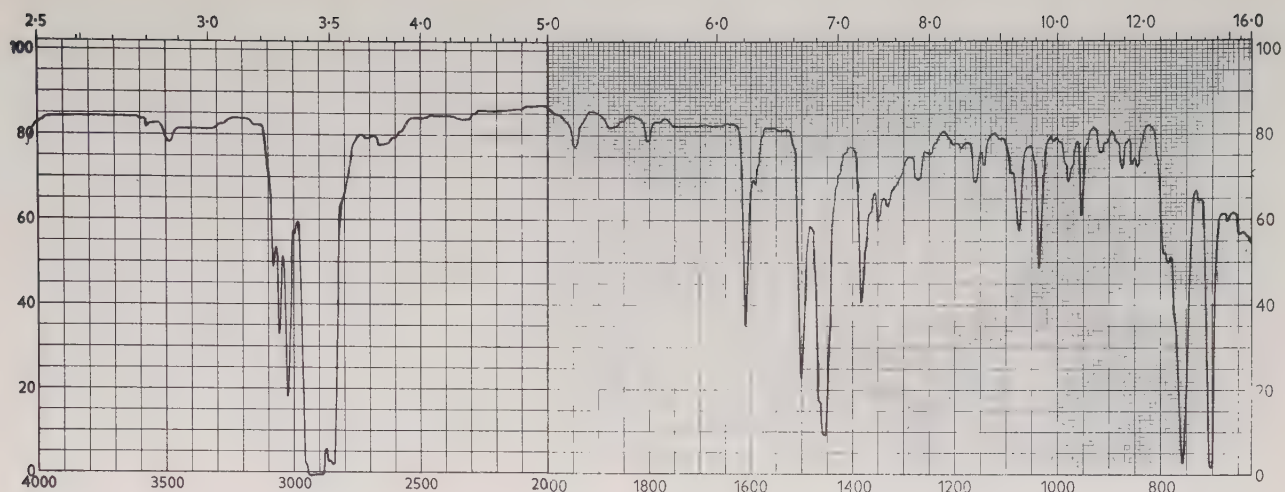
Spectre N° 12 - Méthyl-3 biphényle (pur)



Spectre N° 13 - Méthyl-1 phényl-3 cyclohexane (pur).

Spectre N° 14 - Diméthyl-1,1 phényl-2 cyclopentane (pur).

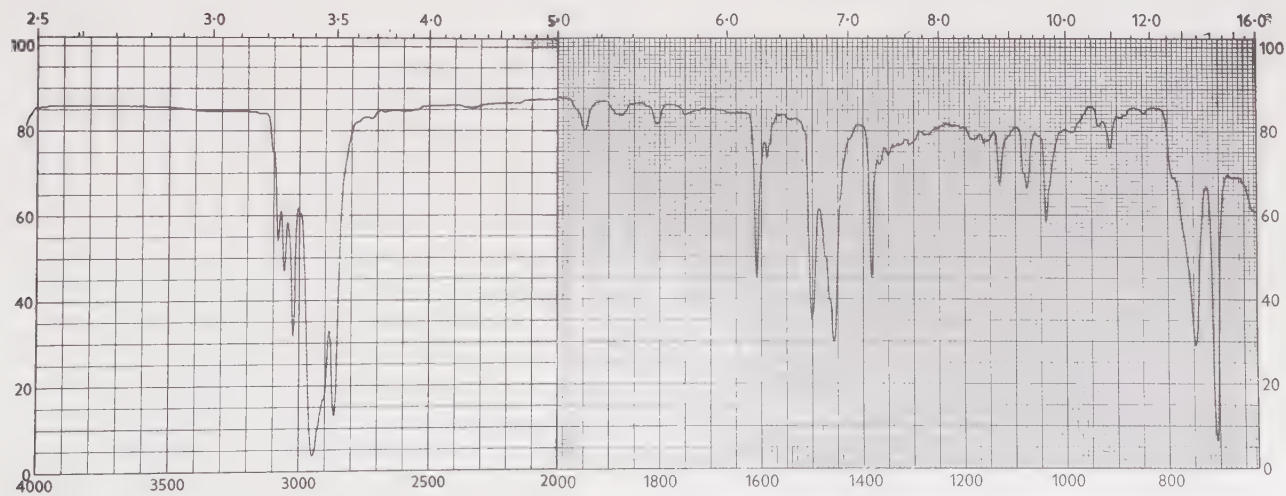
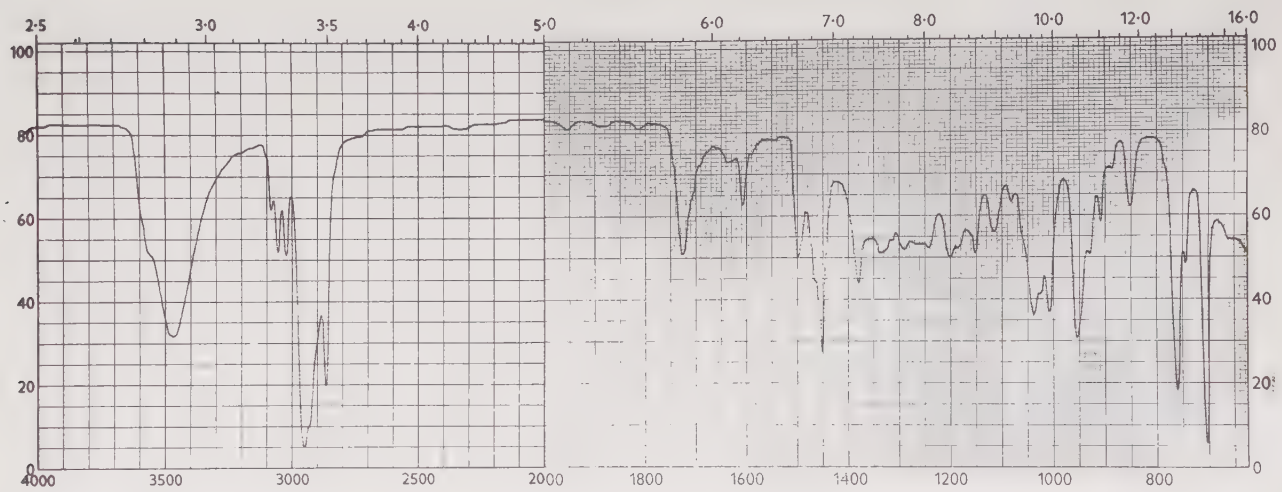
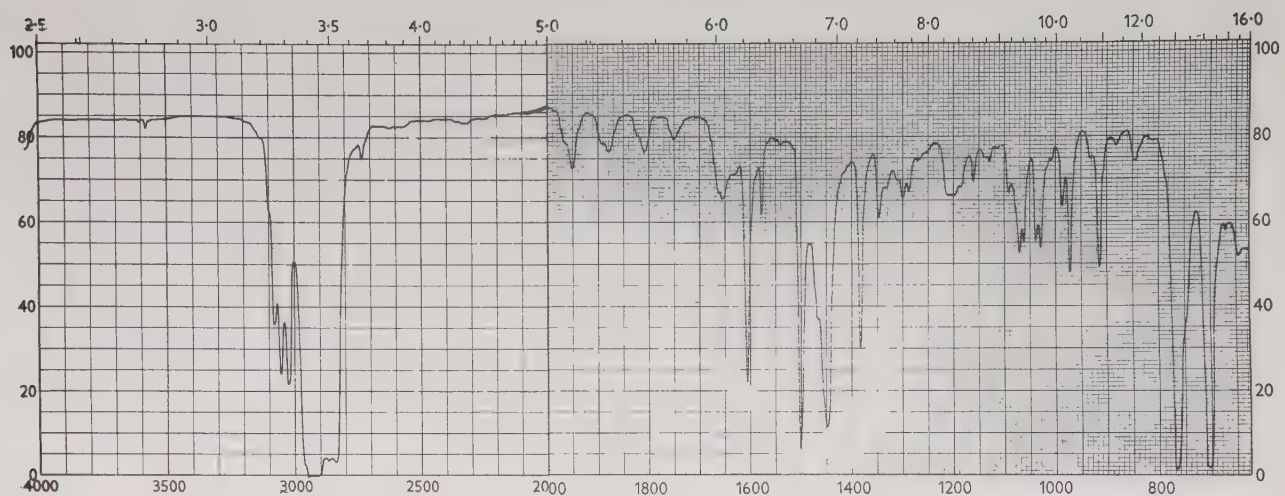
Spectre N° 15 - Phényl-1 hexadiène-1,4 (pur).



Spectre N° 16 - Méthyl-1 phényl-2 cyclopentène (pur).

Spectre N° 17 - Méthyl-2 phényl-1 cyclopentanol-1 (pur)

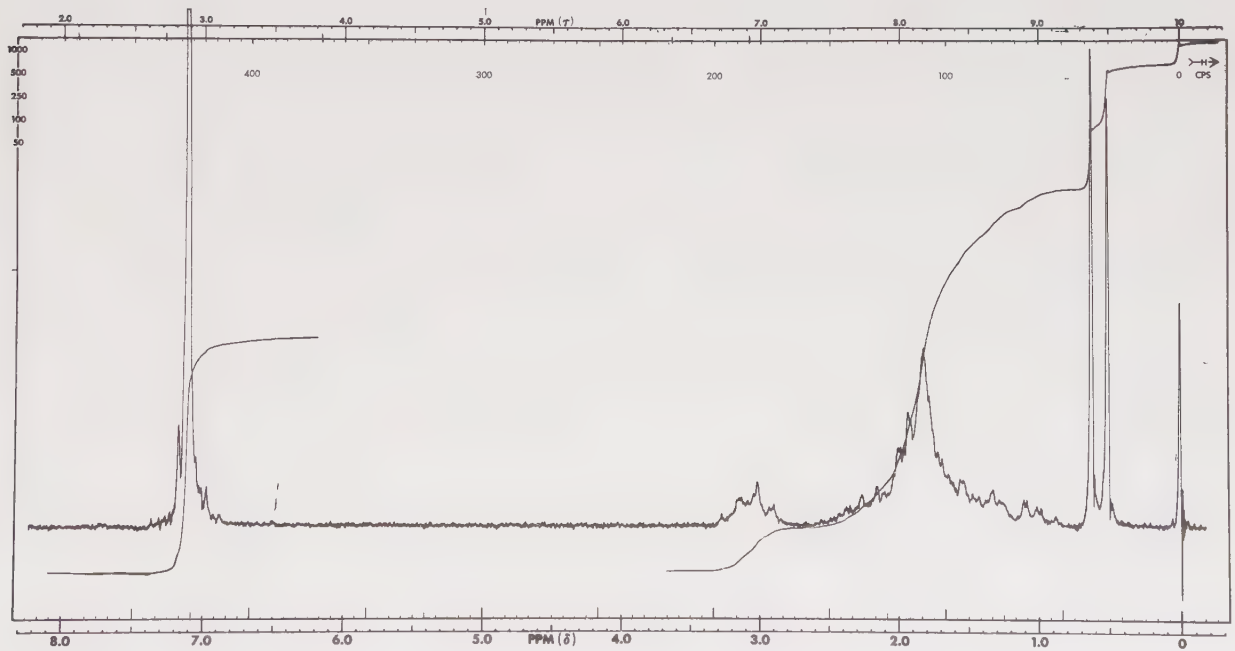
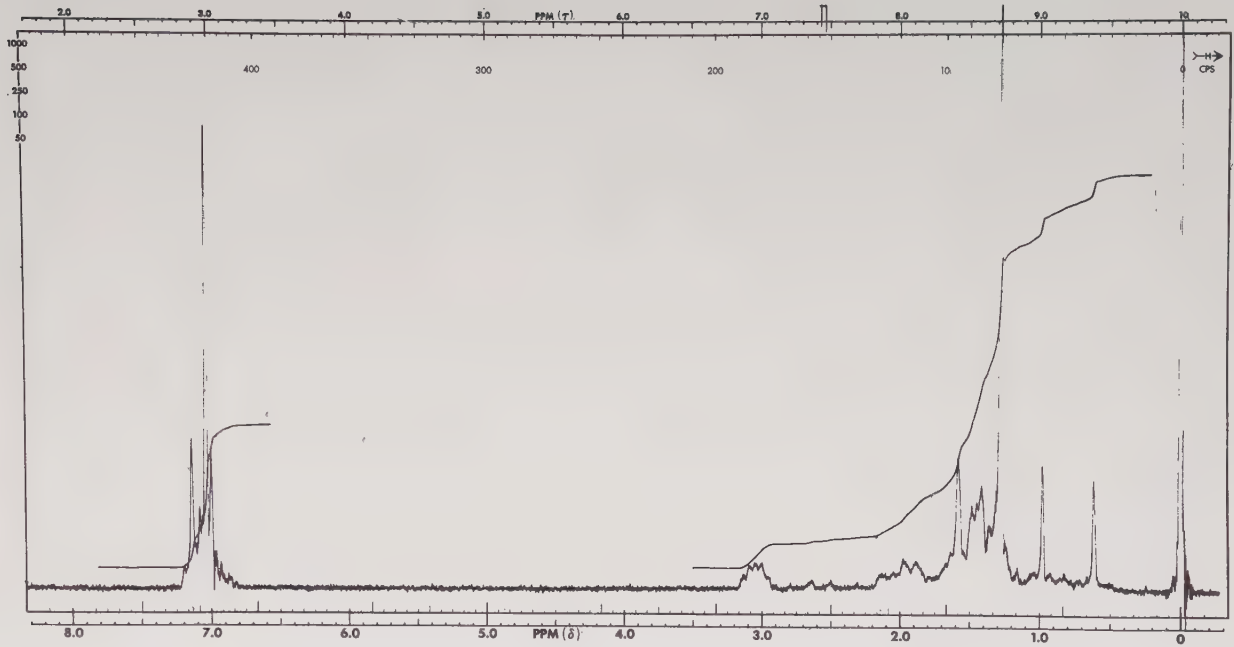
Spectre N° 18 - Méthyl-1 phényl-2 cyclopentane (pur).



SPECTRES DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.

Spectre N° 19 - Diméthyl-1,1 phényl-2 cyclopentane.
(en solution dans le tétrachlorure de carbone).

Spectre N° 20 - Méthyl-1 phényl-2 cyclopentane.
(en solution dans le tétrachlorure de carbone).



INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.

- 1 - I. N. NAZAROV et coll., Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R., 1957, 114, 331;
Chem. Abstr., 1958, 52, 247 d.
- 2 - M. F. CARROLL, J. chem. Soc., 1940, p. 704.
- 3 - M. F. CARROLL, J. chem. Soc., 1940, p. 1266.
- 4 - M. F. CARROLL, J. chem. Soc., 1941, p. 507.
- 5 - P. TEISSEIRE, Recherches, 1955, 5, 3.
- 6 - Y. R. NAVES, C. R. Acad. Sci., 1955, 240, 1437.
- 7 - P. TEISSEIRE, P. BERNARD et B. CORBIER, Recherches, 1956, 6, 30.
- 8 - M. F. CARROLL, B. P. N° 762.656 (5 décembre 1956).
Chem. Abstr., 1957, 51, 12143 g.
- 9 - Y. R. NAVES, P. ARDIZIO et B. WOLF, Bull. Soc. chim.,
1957, 24, 1213.
- 10 - J. COLONGE et J. VARAGNAT, Bull. Soc. chim., 1961, 28, 1220.
- 11 - R. N. LACEY, J. chem. Soc., 1960, p. 3153.
- 12 - Y. R. NAVES et P. ARDIZIO, Bull. Soc. chim., 1956, 23, 1409.
- 13 - J. COLONGE et J. C. BRUNIE, Bull. Soc. chim., 1963, 30, 42.
- 14 - J. COLONGE et R. DAVID, Bull. Soc. chim., 1959, 26, 1248.
- 15 - J. A. DOMINGUEZ et M. del ROSARIO GARZA, Cienca (Mexique)
1960, 20, 134 ; Chem. Abstr., 1961, 55, 18627 c.
- 16 - J. DREUX et J. COLONGE, Bull. Soc. chim., 1955, 22, 1312.

- 17 - C. TAVEL, *Helv.chim.Acta*, 1950, 33, 1266.
- 18 - P. TEISSEIRE, *Recherches*, 1957, 7, 29.
- 19 - P. TEISSEIRE, *Recherches*, 1960, 10, 18.
- 20 - W. KIMEL et A. COPE, *J.amer.chem.Soc.*, 1943, 65, 1992.
- 21 - M. BOUIS, *Ann.Chim.*, 1928, 9, 402.
- 22 - M. WINTER, H. SCHINZ et M. STOLL, *Helv.chim.Acta*, 1947, 30, 2213.
- 23 - I.N. NAZAROV, S.N. ANANCHENKO et J.V. TORGOV, *Zh.obshch.Khim.*, 1956, 26, 819 ; *Chem.Abstr.*, 1956, 50, 13844 b.
- 24 - L. RE et H. SCHINZ, *Helv.chim.Acta*, 1958, 41, 1695.
- 25 - R. BERTHOLD, *Ber.*, 1957, 90, 793.
- 26 - W.B. RENFROW, *J.amer.chem.Soc.*, 1944, 66, 146.
- 27 - W. KIMEL et coll., *J.org.Chem.*, 1957, 22, 1611.
- 28 - G.O. CHASE et W. KIMEL, U.S.P., n° 2.849.490 (26 Août 1958) , *Chem.Abstr.*, 1959, 53, P.3099 i.
- 29 - F. HOFFMAN, B.P., n° 797.980 (9 Juillet 1958) ; *Chem.Abstr.*, 1959, 53, P. 4167 g.
- 30 - G. LESER, *C.R.Acad.Sci.*, 1898, 127, 764.
- 31 - J. JOUANNETEAU et G. ZWINGELSTEIN, *C.R.Acad.Sci.*, 1961, 252, 1380.
- 32 - A. STURZENEGGER, J. ZELAUSKAS et A. OFNER, *J.org.Chem.*, 1963, 28, 920.
- 33 - M.S. SCHECHTER , N.GREEN et F.B. LAFORGE, *J.amer.chem.Soc.*, 1949, 71, 3165.
- 34 - Th. CUVIGNY et H. NORMANT, *C.R.Acad.Sci.*, 1962, 254, 316.
- 35 - R.A. LAFORGE et coll., *J.org.Chem.*, 1952, 17, 457.
- 36 - P. MARONI , Y. MARONI-BARNAUD et L. CAZAUX, *C.R.Acad.Sci.*, 1963, 257, 1867.
- 37 - O. WALLACH, *Ann.Chem.*, 1893, 275, 171.
- 38 - H. RUPE et H. SCHLOCHOFF, *Ber.*, 1905, 38, 1499.
- 39 - J. DOEUVRE, *Bull.Soc.chim.*, 1929, 45, 356.
- 40 - C. COURTOT et J. PIERRON, *Bull.Soc.chim.*, 1929, 45, 286.

- 41 - R. PAUL et H. NORMANT, Bull.Soc.chim., 1944, 11, 365.
- 42 - J. COLONGE et A. LAGIER, Bull.Soc.chim., 1949, 16, 17.
- 43 - O. RIOBE, Ann.Chim., 1949, 4, 593.
- 44 - O. RIOBE et V. HERAULT, C.R.Acad.Sci., 1961, 253, 2542.
- 45 - J. COLONGE et P. LASFARGUES, Bull.Soc.chim., 1962, 29, 177.
- 46 - J. COLONGE et J. VARAGNAT, Bull.Soc.chim., 1961, 28, 1125.
- 47 - W. PARRY, J.chem.Soc., 1915, 107, 108.
- 48 - N.I. SHUIKIN et I.F. BEL'SKII, Bull.Soc.chim., 1958, 25, 786.
- 49 - N.I. SHUIKIN et I.F. BEL'SKII, Dokl.Akad.Nauk S.S.S.R., 1958, 120, 548 ; Chem. Abstr., 1958, 52, 20111 f.
- 50 - N.I. SHUIKIN, I.F. BEL'SKII et R.A. KARAKHANOV, Dokl.Akad.Nauk S.S.S.R., 1959, 127, 815 ; Chem.Abstr., 1960, 54, 251 g.
- 51 - N.I. SHUIKIN, I.F. BEL'SKII et V.M. SHOSTAKOVSKII, Zh.obshch.Khim., 1960, 30, 2757 ; Chem.Abstr., 1961, 55, 14292 a.
- 52 - N.I. SHUIKIN, I.F. BEL'SKII et R.A. KARAKHANOV, Z. Chem., 1963, 3, 2226 ; Chem.Abstr., 1963, 59, 9948 c.
- 53 - N.I. SHUIKIN, I.F. BEL'SKII, V.M. SHOSTAKOVSKII et R.A. KARAKHANOV, Dokl.Akad.Nauk S.S.S.R., 1963, 151, 1350 ; Chem.Abstr., 1963, 59, 13909 h.
- 54 - N.I. SHUIKIN, I. AP'OK, M. BARTOK, I.F. BEL'SKII et R.A. KARAKHANOV, Izvest.Akad.Nauk S.S.S.R. Otdel.khim.Nauk., 1964, p. 746 ; Chem.Abstr., 1964, 61, 3053 c.
- 55 - I.F. BEL'SKII et N.I. SHUIKIN, Dokl.Akad.Nauk S.S.S.R., 1959, 127, 91, Chem.Abstr., 1960, 54, 267.
- 56 - N.I. SHUIKIN, I.F. BEL'SKII, R.A. KARAKHANOV, B. KOSMA, et M. BARTOK, Izvest.Akad.Nauk S.S.S.R., Otdel.Khim.Nauk., 1964, (4), 747 ; Chem.Abstr., 1964, 61, 3057 f.
- 57 - H. RUPE et C. LIECHTENHAN, Ber., 1908, 41, 1278.
- 58 - J. MEINWALD et T. OUDERKIRK, J. amer.chem.Soc., 1960, 82, 480.
- 59 - J. COLONGE et J.C. BRUNIE, Bull.Soc.chim., 1963, 30, 1799.
- 60 - R.N. LACEY, J.chem.Soc., 1954, p. 827.

- 61 - J. LINSK, J. amer. chem. Soc., 1950, 72, 4257.
- 62 - A. VERLEY, Bull. Soc. chim., 1897, 17 (3), 175.
- 63 - A.W. CROSSLEY et N. RENOUF, J. chem. Soc., 1909, 95, 930.
- 64 - O. WALLACH, Ann. chem., 1913, 395, 74.
- 65 - J. MEINWALD et R.F. GROSSMAN, J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 992.
- 66 - A.F. THOMAS et M. STOLL, Chem. and Ind., 1963, 36, 1491.
- 67 - N. KURSANOV, J. Russ. Phys. Chem., 38, p. 1304. Chem. Abstr., 1907, 1, 2094.
- 68 - I.N. KAMENSKAYA, Trudy Vsesohuz Nauch Issledovatel Inst. Po. Perarabotke Slantsev., 1954, p. 269. Chem. Abstr., 1959, 53, 17014 b.
- 69 - C.K. BRADSHER, Chem. Rev., 1946, 38, 447.
- 70 - J.C. QUILLET et J. DREUX, C.R. Acad. Sci., 1964, 258, 1259 ; J.C. QUILLET, Thèse Lyon 1964.
- 71 - E.V. KIRKLAND, O.P. FUNDERBURK et F.T. WADSWORTH, J. Org. Chem., 1958, 23, 1631.
- 72 - K.V. AUWERS et H. HOLLIGS, Ber., 1922, 55, 21.
- 73 - O. KRUBER, Ber., 1932, 65, 1382.
- 74 - G.F. WOODS et coll., J. amer. chem. Soc., 1949, 71, 2028.
- 75 - I.R. SHERWOOD, W.F. SHORT et R. STANFIELD, J. chem. Soc., 1932, p. 1832.
- 76 - C.W. SHOPPEE, J. chem. Soc., 1933, p. 37.
- 77 - M.T. BOGGERT, D. DAVIDSON et P.M. APFELBAUM, J. amer. chem. Soc., 1934, 56, 959.
- 78 - M.T. BOGGERT, Science, (N.S.), 77, 289.
- 79 - M.T. BOGGERT, R. DAVIDSON, J. amer. chem. Soc., 1934, 56, 185.
- 80 - R.O. ROBLIN, D. DAVIDSON et M.T. BOGGERT, J. amer. chem. Soc., 1935, 57, 151.
- 81 - F. TIEMANN et P. KRUGER, Ber., 1893, 26, 2693.
- 82 - H. HIBBERT et L.T. CANNON, J. amer. chem. Soc., 1924, 46, 119.
- 83 - E.E. ROYALS, Ind. Engng. Chem., 1946, 38, 546.

- 84 - L. COLOMBI, A. BOSSHARD, H. SCHINZ et C.F. SEIDEL, *Helv. Chim. Acta*, 1951, 34, 265.
 - 85 - Y.R. NAVES et P. ARDIZIO, *Bull. Soc. chim.*, 1954, 21, 661.
 - 86 - H.J.V. KRISHNA et B.N. JOSHI, *J. org. Chem.*, 1957, 22, 225.
 - 87 - Y.R. NAVES, *Bull. Soc. chim.*, 1954, 21, 667.
 - 88 - Y.R. NAVES, A.V. GRAMPOLOFF et P. BACHMANN, *Helv. chim. Acta*, 1947, 30, 1608.
 - 89 - H.B. HENBEST, B.L. SHAW et G. WOODS, *J. chem. Soc.*, 1952, p. 1154.
 - 90 - G. STORK et A.W. BURG-STAHLE, *J. amer. chem. Soc.*, 1905, 77, 5068.
 - 91 - P.G. STEVENS et S.C. SPALDING, *J. amer. chem. Soc.*, 1949, 71, 1687.
 - 92 - H. PINES, N.E. HOFFMAN et V.N. IPATIEFF, *J. amer. chem. Soc.*, 1954, 76, 4416.
 - 93 - W.D. HUNTSMAN et T.H. CURRY, *J. amer. chem. Soc.*, 1958, 80, 2252.
 - 94 - W.D. HUNTSMAN, V.C. SOLOMON et D. EROS, *J. amer. chem. Soc.*, 1958, 80, 5455.
 - 95 - W.D. HUNTSMAN, P.C. LANG, N.L. MADISON et D.A. UHRICH, *J. org. Chem.*, 1962, 27, 1983.
 - 96 - A. VIOLA et coll., U.S.P., 2.836.629 (27 Mai 1958), *Chem. Abstr.*, 1958, 52, 16251 d.
 - 97 - K.C. CROWLEY, *Proc. Chem. Soc.*, 1962, p. 334.
 - 98 - A. DAESSLE, H. FABRE et H. SCHINZ, *Helv. chim. Acta*, 1957, 40, 2278.
 - 99 - J.C. BRUNIE, Thèse Lyon, 1962, p. 103.
 - 100 - I.N. NAZAROV et A.I. KAHNIASHVILI, *Sbornik Statei Obs. Khim.*, 1954, 2, 919 ; *Chem. Abstr.*, 1955, 49, 6848 i.
-

TABLE DES MATIERES .

	Pages
<u>INTRODUCTION.</u>	1
 <u>PREMIERE PARTIE</u> - Obtention d'alcools γ -éthyléniques et de polyalcoyltétrahydropyranes.	
<u>Chapitre I</u> - Préparation de cétones γ -éthyléniques.	
Partie Théorique.	5
Partie Expérimentale :	
A - Préparation d'esters β -cétoniques α -substitués.	9
B - Préparation de cétones γ -éthyléniques.	14
Etude Spectrale Infrarouge.	23
 <u>Chapitre II</u> - Préparation d'alcools γ -éthyléniques.	25
Partie Expérimentale	27
Etude Spectrale Infrarouge.	32
 <u>Chapitre III</u> - Isomérisation des alcools γ -éthyléniques en polyalcoyltétrahydropyranes.	
Partie Théorique	
Bibliographie	35
Résultats obtenus	36
Partie Expérimentale	38
Etude Spectrale Infrarouge.	43

DEUXIEME PARTIE - Isomérisation d'alcools γ -éthyléniques
et de polyalcoyltétrahydropyrannes correspondants en
cétones saturées.

Partie Théorique :

Bibliographie 47

Résultats obtenus. 48

Mécanisme réactionnel 50

Partie Expérimentale 53

TROISIEME PARTIE - Cyclodéshydratation de cétones γ -éthylé-
niques et d'alcools arylés γ -éthyléniques.

Chapitre I - Cyclodéshydratation de cétones γ -éthyléniques

Partie Théorique :

Bibliographie 65

Résultats obtenus 66

Mécanismes réactionnels. 68

Partie Expérimentale. 72

Chapitre II - Cyclodéshydratation d'alcools arylés γ -
éthyléniques.

Partie Théorique.

Bibliographie 77

Résultats obtenus 78

Mécanisme réactionnel 81

Partie Expérimentale. 84

CONCLUSIONS GENERALES 93

SPECTRES I. R. et de R. M. N. 95

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE. 113

DEUXIEME THESE.

Propositions données par la Faculté :

"METHODE DES QUASI-RACEMATES".

Vu :
Les Membres du Jury :

J. COLONGE
J. CHOPIN
G. DESCOTES

Vu et approuvé :
Le Doyen de la Faculté des Sciences :

Jean BRACONNIER.

Vu et accordé le permis d'imprimer :
Lyon, le 21 Avril 1965

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université :

P. LOUIS

L M D

99, Av. de Saxe, LYON

Dépôt Légal - Avril 1965

